

# 81. Photolactonisierung: ein neuer synthetischer Zugang zu Makroliden<sup>1)2)3)</sup>

von Gerhard Quinkert\*, Uta-Maria Billhardt, Harald Jakob, Gerd Fischer, Jürgen Glenneberg, Peter Nagler, Volker Autze, Nana Heim, Manfred Wacker, Thomas Schwalbe, Yvonne Kurth, Jan W. Bats, Gerd Dürner, Gottfried Zimmermann und Horst Kessler

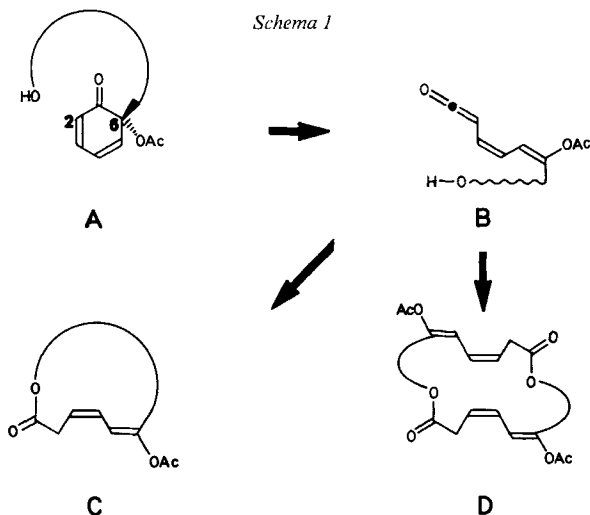
Institut für Organische Chemie, Universität Frankfurt am Main,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (Main) 50

(27.I.87)

## Photolactonization: a Novel Synthetic Entry to Macrolides

*o*-Quinol acetates, hydroxyalkylated at C(6), are easily accessible from simple phenols by *Wessely* acetoxylation (preferentially catalyzed by  $\text{BF}_3$ ). On UV irradiation (in the presence of an appropriate tertiary amine), they are smoothly converted to macrocyclic lactones. Subtle conditions have been elaborated to lead to high overall yields, and the scope of the conversion of phenols to macrolides has been elucidated.

**1. Einleitung.** – Der Begriff ‘Photolactonisierung’ kennzeichnet ein photochemisches Verfahren zur Herstellung von Makromonoliden **C** und/oder Makrodioliden **D** (s.



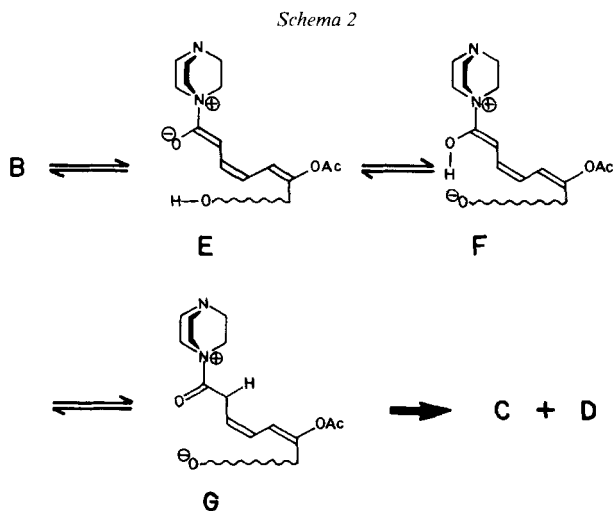
<sup>1)</sup> Aus den Dissertationen oder Diplomarbeiten von U.-M. B. [1], H. J. [2], G. F. [3], J. G. [4], P. N. [5], V. A. [6], N. H. [7], M. W. [8], T. S. [9], Y. K. [10].

<sup>2)</sup> In dieser Mitteilung werden folgende Abkürzungen verwendet: DABCO: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, DHP: 3,4-Dihydro-2H-pyran, DIBAL: Diisobutylaluminiumhydrid, DMAP: 4-(Dimethylamino)pyridin, MCPBA: *m*-Chlorperbenzoesäure, NBS: *N*-Bromsuccinimid, NMI: *N*-Methylimidazol, PPTS: Pyridinium-*p*-toluolsulfonat, TMEDA: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin. Für die systematischen IUPAC-Namen der Verbindungen, s. *Exper. Teil*.

<sup>3)</sup> Diese Mitteilung schliesst mit Tabellen, denen spektroskopische Daten sowie die genaue Lokalisierung der einzelnen Photoreaktanten und Photoprodukte im *Exper. Teil* zu entnehmen sind. Bzgl. der übrigen Verbindungen s. die diversen *Schemata*.

*Schema 1*)<sup>4)</sup>. 6-(Hydroxyalkyl)-substituierte 2,4-Cyclohexadienone **A** dienen hierbei als Photoedukte, deren *seco*-isomeren Dienketene **B** als kinetisch instabile Phototransienten und tertiäre Amine als nucleophile Katalysatoren: Mit einer lichtinduzierten Ringöffnung und einer wärmeinduzierten Cyclisierung schliessen sich zwei Isomerisierungen zu einem eingespielten Tandem zusammen.

Dieses Bild dient als einprägsame Vereinfachung. In Wirklichkeit handelt es sich um ein vielstufiges Reaktionsgeschehen. Der eigentliche Lactonisierungsschritt ist die intramolekulare Variante der Addition eines externen protischen Nucleophils an ein aktiviertes Dienketen. Die intermolekulare Spielart ist bei *o*-Chinolacetaten besonders eingehend untersucht worden [13]. Daher weiss man, dass zwei kompetitive Reaktionen des Dienketens auftreten: die Monocyclisierung zu 2,4-Cyclohexadienonen und die Bicyclisierung zu Bicyclo[3.1.0]hex-3-en-2-onen (s. *Schema 1* in [13]). Man weiss aber auch, wie die Bildung von 1,2-Addukten begünstigt werden kann. Eine Analogie zur enzymatischen Katalyse<sup>5)</sup> suggeriert nämlich, dass sich ein nucleophiler Katalysator (wie z. B. DABCO) an den CO-Teil der Keten-Funktion addieren kann. Dieser Schritt geht nur scheinbar in die falsche Richtung. Zwar neigt das resultierende Addukt **E** (s. *Schema 2*) noch weniger



als das Hydroxy-Keten **B** dazu, mit dem O-Atom der OH-Gruppe eine Ether-Bindung einzugehen, doch führt **E** nach zweimaliger prototroper Umlagerung glatt zu einem Zwitterion **G** mit gänzlich veränderter Reaktivität: Das Alkoholat-Ion ist viel nucleophiler als die OH-Gruppe, und im Acylammonium-Kation liegt die reaktivste aller bekannten Acylierungsfunktionen vor. Das Zwitterion **G** ist demnach nichts anderes als ein doppelt aktiviertes Derivat<sup>6)</sup> des Hydroxy-ketens **B**. Seiner Cyclisierung zu **C** bzw. **D** steht nun nichts mehr im Weg (vgl. *Schema 2* mit *Schema 3* in [13]).

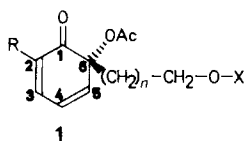
<sup>4)</sup> Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse wurde in [11] und [12] bekanntgegeben.

<sup>5)</sup> Zur nucleophilen Katalyse s. [14].

<sup>6)</sup> Begriff und Prinzip der doppelten Aktivierung (der OH- und COOH-Gruppen bei  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren, die zu Makroliden cyclisieren) gehen auf *Corey* und *Nicolaou* [15] zurück.

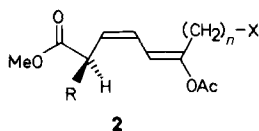
**2. Photochemie und Herstellung einzelner 6-hydroxyalkyl-substituierter *o*-Chinolacetate.** – Die intramolekulare 1,2-Addition einer alkoholischen OH-Gruppe an eine Keten-Funktion lässt sich durch Aktivierung beider funktioneller Gruppen verwirklichen (s. *Schema 2*). Um den präparativen Gültigkeitsbereich abzustecken, sind variable Bedingungen der Photolactonisierung auf solche *o*-Chinolacetate angewandt worden, die sich im Charakter der OH-Gruppe (primär oder sekundär), in der Länge der Seitenkette und durch Substituenten im Dienon-Ring (besonders an C(2)) voneinander unterscheiden. Je sicherer man die Photolactonisierung dabei in den Griff bekam, um so mehr richtete sich der kritische Blick auf die Herstellung der Photoedukte: insbesondere auf die zu *o*-Chinolacetaten führende *Wessely*-Oxidation. Die Gesamtausbeute von *Wessely*-Acetoxylierung und Photolactonisierung des entstandenen *o*-Chinolacetats bestimmt schliesslich den präparativ-synthetischen Wert des neuen Zugangs zu Makroliden. Die nachfolgende Erörterung beginnt mit *o*-Chinolacetaten, die an C(2) unsubstituiert sind, und geht dann zu solchen über, die dort eine Me-, MeSO<sub>2</sub>- oder PhSO<sub>2</sub>-Gruppe tragen<sup>7)</sup>.

2.1. *o*-Chinolacetate der Typen **1** ( $R = H$ ) oder **6/7** ( $R^1 = H$ ). Das Dienon *rac*-**1f** gehört zu denjenigen *o*-Chinolacetaten, deren UV-Bestrahlung mit Licht der Wellenlän-



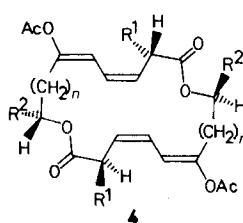
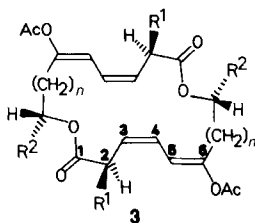
| <b>1</b> | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d</b> | <b>e</b> | <b>f</b> | <b>g</b> | <b>h</b> | <b>i</b> | <b>j</b> | <b>k</b> |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | Me       | Me       | Me       |
| X        | CHO      | H        | CHO      | H        | CHO      | H        | CHO      | H        | CHO      | H        | CHO      |
| n        | 1        | 1        | 2        | 2        | 3        | 3        | 4        | 4        | 5        | 5        | 6        |

| <b>l</b> | <b>l</b> | <b>m</b> | <b>n</b> | <b>o</b> | <b>p</b> | <b>q</b> | <b>r</b>          | <b>s</b>          | <b>t</b> | <b>u</b> | <b>v</b> | <b>w</b> | <b>x</b> | <b>y</b> | <b>z</b> | <b>aa</b> | <b>ab</b> |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| R        | Me       | Me       | Me       | H        | Me       | Me       | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | Br       | Me       | Me       | Me       | Me       | Me       | Me       | Me        | Me        |
| X        | H        | CHO      | H        | H        | CHO      | H        | CHO               | H                 | H        | CHO      | H        | CHO      | H        | CHO      | H        | CHO       | H         |
| n        | 6        | 7        | 7        | 8        | 8        | 8        | 8                 | 8                 | 8        | 9        | 9        | 10       | 10       | 11       | 11       | 12        | 12        |



| <b>2</b> | <b>a</b>          | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d<sup>a)</sup></b> | <b>e</b> | <b>f</b>          |
|----------|-------------------|----------|----------|-----------------------|----------|-------------------|
| R        | PhSO <sub>2</sub> | H        | H        | Me                    | Me       | PhSO <sub>2</sub> |
| X        | H                 | OH       | OH       | OH                    | OH       | OH                |
| n        | 1                 | 3        | 4        | 6                     | 9        | 9                 |

<sup>a)</sup> Ethyl- statt Methyl-ester.



| <b>3/4<sup>a)</sup></b> | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d</b> | <b>e</b> | <b>f</b> | <b>g</b> | <b>h</b> | <b>i</b> | <b>j</b> | <b>k</b> | <b>l</b> |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R <sup>1</sup>          | H        | H        | H        | H        | H        | Me       | Me       | Me       | Me       | H        | Me       | H        |
| R <sup>2</sup>          | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | Me       | H        | Me       |
| n                       | 1        | 2        | 3        | 4        | 8        | 5        | 6        | 7        | 8        | 8        | 9        | 10       |

<sup>a)</sup> Für R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> gilt: **3 = 4**.

<sup>7)</sup> Spektroskopische Eigenschaften derartiger *o*-Chinolacetate s. *Tab. 6–8* sowie *17–19*.

gen oberhalb 340 nm in MeOH-Lsg. einen offenkettigen Ester (hier zu 85% **2c**) und in Et<sub>2</sub>O-Lsg., sofern DABCO anwesend war<sup>8)</sup>, ein Diol (hier zu 28% **3c**) ergibt.

Die Verbindung **2c** ist nach elementarer Zusammensetzung und spektroskopischen Eigenschaften (s. Tab. 9–11 im *Exper. Teil*) ein typisches 1,2-Addukt von MeOH an das zu *rac*-**1f** *seco*-isomere Dienketen und somit ein naher Verwandter des bereits früher vorgestellten acyclischen Bestrahlungsprodukts **49** (s. [13]; Schema 11; R = CH<sub>3</sub>). Bei **3c** handelt es sich um das 22gliedrige Kopf/Schwanz-Cyclodimere aus dem zu *rac*-**1f** *seco*-isomeren bifunktionellen Dienketen. Dies zeigt die Röntgenstrukturanalyse<sup>9)</sup> (s. Fig. 1). Sie belegt die Konstitution eines 6,16-Diacetoxyeicosa-3,5,13,15-tetraen-10,20-diolids. Sie zeigt ferner, dass die Ligandenorientierung an den (C=C)-Bindungen der Reihe nach der (Z,E,Z,E)-Konfiguration und damit der ursprünglichen Konfiguration des monomeren Dienketens (s. Kap. 3.3 in [13]) entspricht.

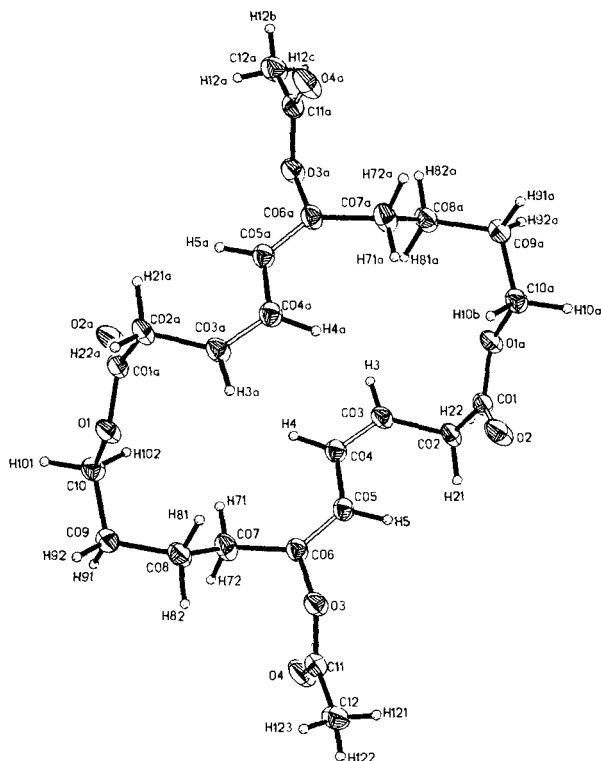


Fig. 1. Konformation von **3c** im kristallinen Zustand [11] [12] mit  $S_2$ -Symmetrie, (3Z,5E)-Konfiguration, antiperiplanaren Anordnungen von C(02)–C(01)–O(1a)–C(10a) (Torsionswinkel: 172,8°), C(03)–C(04)–C(05)–C(06) (Torsionswinkel: –171,5°), synperiplanaren Anordnungen von O(2)–C(01)–O(1a)–C(10a) (Torsionswinkel: –4,8°) und O(2)–C(01)–C(02)–H(21) (Torsionswinkel; –18°; s. *Exper. 1.3.2.1.1*)

<sup>8)</sup> In Abwesenheit von DABCO erhielt man selbst bei verlängerten Bestrahlungszeiten nur Polymere.

<sup>9)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (CSD 50 829 für **3c** und *rac*-**5e**, CSD 52 108 für *rac*-**8e** und CSD 52 243 für *rac*-**8g**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

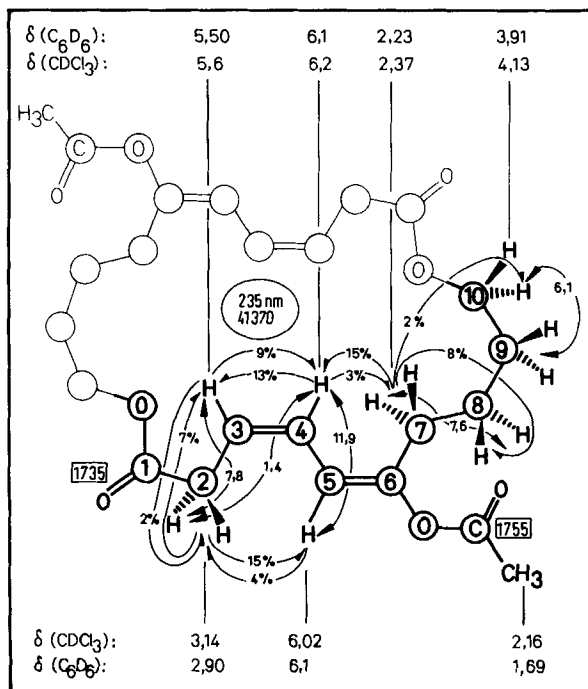
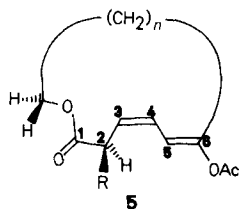


Fig. 2. Spektroskopische Daten von **3c** (s. Exper. 1.3.2.1.1). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\epsilon$  sind elliptisch eingerahmt. IR (KBr): Charakteristische Gruppen-Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] sind rechteckig eingerahmt.  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$ -Werte [ppm] sind in Reihen am oberen bzw. unteren Bildrand aufgeführt;  $J$ -Werte [Hz] unterbrechen  $\leftrightarrow$  zwischen den miteinander koppelnden Protonen; proz. Angaben von NOE-Korrelationen unterbrechen  $\rightarrow$  vom eingestrahnten (Pfeil-Ende) zum beobachteten (Pfeil-Spitze) Proton.

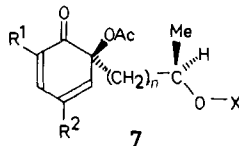
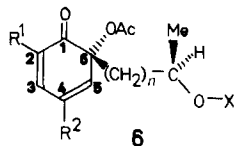
Obwohl es bei **3c** nach der Röntgenstrukturanalyse keinen Informationsdefizit über die Molekülstruktur gibt, sind die spektroskopischen Eigenschaften von **3c** gründlich ermittelt worden (s. Fig. 2), damit man auch andere Mitglieder der bishomologen Reihe der Diolide vom Typ **3** oder **4** sicher identifizieren kann, die röntgenstrukturanalytisch nicht untersucht worden sind. Ein Studium der Tab. 12–14 im Exper. Teil lässt mühelos erkennen, dass dies ohne weiteres gelingt und dass darüber hinaus gelegentliches Abweichen vom Normalverhalten auf strukturelle Besonderheiten schliessen lässt.

Die Daten der  $^1\text{H}$ - (s. Tab. 12) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (s. Tab. 13) für C(1) bis C(6) und C(6+(n+1)) sowie deren Protonen (ausser an C(6)) sind bei **3a** bis **3e** untereinander und relativ zu denjenigen der offenkettigen Methylester vom Typ **2** (s. Tab. 9 und 10) derart ähnlich, dass kaum ein Zweifel an der vergleichbaren Konstitution und Konfiguration bei **3c** und den übrigen Gliedern der bishomologen Reihe vom Typ **3** besteht. Dort, wo geringfügige Abweichungen auftreten (wie z. B. beim 18gliedrigen Diolid **3a**) kann man auf Ringspannung als Ursache schliessen. Davon zeugt auch die UV-Absorption, wenn sie bei vergleichsweise niedriger Wellenlänge auftritt (s. Tab. 14 im Exper. Teil).

NOE-Studien bestätigen im übrigen die strukturelle Identität der Diolide vom Typ **3** aufs beste, besonders in dem Bereich, der mit funktionellen Gruppen beladen ist (s. Fig. 2)

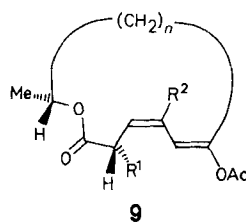
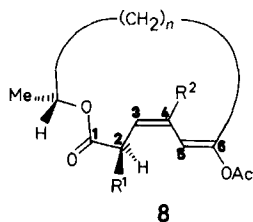


| 5 | a  | b  | c  | d | e  | f                 | g  | h  | i  | j  | k  |
|---|----|----|----|---|----|-------------------|----|----|----|----|----|
| R | Me | Me | Me | H | Me | PhSO <sub>2</sub> | Br | Me | Me | Me | Me |
| n | 5  | 6  | 7  | 8 | 8  | 8                 | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |



| 6/7            | a | b  | c   | d  | e                 | f                 | g                 | h                 | i                 | j                 |
|----------------|---|----|-----|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| R <sup>1</sup> | H | H  | Me  | Me | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | MeSO <sub>2</sub> | MeSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> |
| R <sup>2</sup> | H | Me | H   | H  | H                 | H                 | Me                | Me                | Me                | Me                |
| n              | 8 | 8  | 8   | 8  | 8                 | 8                 | 8                 | 8                 | 8                 | 8                 |
| X              | H | H  | CHO | H  | CHO               | H                 | CHO               | H                 | CHO               | H                 |

| 6/7            | k                 | l                 | m  | n                 | o                 | p                 | q                 | r                 | s                 |
|----------------|-------------------|-------------------|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| R <sup>1</sup> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | H  | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> |
| R <sup>2</sup> | H                 | H                 | H  | H                 | H                 | H                 | H                 | H                 | H                 |
| n              | 9                 | 9                 | 10 | 10                | 10                | 11                | 12                | 16                | 20                |
| X              | CHO               | H                 | H  | CHO               | H                 | H                 | H                 | H                 | H                 |



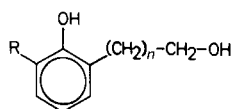
| 8/9 <sup>a)</sup> | a | b  | c  | d  | e                 | f                 | g                 | h                 | i                 | j                 | k                 | l                 | m                 |
|-------------------|---|----|----|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| R <sup>1</sup>    | H | H  | H  | Me | PhSO <sub>2</sub> | MeSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> |
| R <sup>2</sup>    | H | Me | H  | H  | H                 | Me                | Me                | H                 | H                 | H                 | H                 | H                 | H                 |
| n                 | 8 | 8  | 10 | 8  | 8                 | 8                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 16                | 20                |

<sup>a)</sup> Für R<sup>1</sup> = H gilt: 8 = 9

und sichern die (3Z,4e,5E)-Anordnung<sup>10)</sup>: Sättigt man z. B. die Absorption von H–C(2) in einer entgasteten Probe von 3c in CDCl<sub>3</sub>, nimmt die Absorptionsintensität von H–C(3) um 7% (in umgekehrter Richtung um 2%) und diejenige von H–C(5) um 15% (in umgekehrter Richtung um 4%) zu. Die Intensität des Signals von H–C(4) steigt um 9% (in umgekehrter Richtung um 13%), wenn beim Signal von H–C(3) und um 15% (in umgekehrter Richtung um 3%), wenn beim Signal von H–C(7) eingestrahlt wird. Einstrahlen in das Signal von H–C(7) erhöht ausserdem die Absorptionsintensitäten von

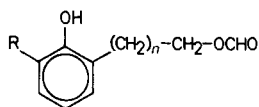
<sup>10)</sup> Bei der Konformationsangabe der Addukte aus Dienketenen und protischen Nucleophilen bezeichnen grosse Buchstaben (E oder Z) die Konfiguration an einer (C=C)-Bindung, kleine Buchstaben (e oder z) die Substituentenorientierung an einer (C–C)-Bindung.

H—C(8) oder von H—C(10) um 8 bzw. 2%. Was für **3c** gilt, findet man in ähnlicher Weise auch für **3b** (s. *Exper. 1.2.2.1.1*). Die Diolide **3a** (18gliedrig), **3b** (20gliedrig), **3d** (24gliedrig) und **3e** (32gliedrig) treten bei UV-Bestrahlung der DABCO-haltigen Et<sub>2</sub>O-Lösung von *rac-1b*, *rac-1d*, *rac-1h* oder *rac-1o* mit einer chemischen Ausbeute auf, welche derjenigen vom Diolid **3c** (22gliedrig) aus *rac-1f* entspricht. Die Diolide **3c** und **3d** werden zu 6 bzw. 8% von 33- bzw. 36gliedrigen Trioliden begleitet, und neben **3e** (18%) tritt das 16gliedrige Monolid **5d** mit unverzweigter CH<sub>2</sub>-Brücke (26%) auf. Die chemische Ausbeute, jedenfalls von **3d**, steigt von 28 auf 35% an, falls Et<sub>2</sub>O durch Toluol ersetzt wird. In DABCO-haltigem Toluol lässt sich das Diastereoisomerengemisch der *o*-Chinolacetate mit sekundärer OH-Gruppe in der Seitenkette, *rac-6a/rac-7a*, in das 16gliedrige Monolid *rac-8a* (29%) und die 32gliedrigen Diolide *rac-3j/4j* (22%) überführen. Unter diesen Bedingungen ist das 16gliedrige, dimethyl-substituierte Monolid *rac-8b* oder das 18gliedrige, monomethyl-substituierte Monolid *rac-8c* aus dem Diastereoisomerengemisch *rac-6b/rac-7b* oder *rac-6m/rac-7m* gar mit 74% oder mit 62% zugänglich.

**10**

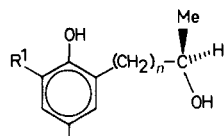
| 10     | a    | b    | c     | d     | e     | f     | g     | h     |
|--------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R      | H    | H    | H     | H     | Me    | Me    | Me    | H     |
| n      | 1    | 2    | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
| Exper. | [38] | [39] | 2.1.1 | 2.1.2 | 2.1.3 | 2.1.4 | 2.1.5 | 2.1.6 |

| 10     | i     | j     | k                 | l     | m      | n      | o      | p      |
|--------|-------|-------|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| R      | Me    | PhS   | PhSO <sub>2</sub> | Br    | Me     | Me     | Me     | Me     |
| n      | 8     | 8     | 8                 | 8     | 9      | 10     | 11     | 12     |
| Exper. | 2.1.7 | 2.1.8 | 1.19.2.1.1        | 2.1.9 | 2.1.10 | 2.1.11 | 2.1.12 | 2.1.13 |

**11**

| 11     | a       | b       | c       | d       | e       | f        |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| R      | H       | H       | H       | H       | Me      | Me       |
| n      | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6        |
| Exper. | 1.1.1.1 | 1.2.1.1 | 1.3.1.1 | 1.4.1.1 | 1.9.1.1 | 1.10.1.1 |

| 11     | g        | h        | i                 | j        | k        | l        | m        |
|--------|----------|----------|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| R      | Me       | Me       | PhSO <sub>2</sub> | Me       | Me       | Me       | Me       |
| n      | 7        | 8        | 8                 | 9        | 10       | 11       | 12       |
| Exper. | 1.11.1.1 | 1.12.1.1 | 1.19.1.1          | 1.14.1.1 | 1.15.1.1 | 1.16.1.1 | 1.17.1.1 |

**12**

| 12             | a     | b     | c     | d     | e                 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| R <sup>1</sup> | H     | H     | Me    | PhS   | PhSO <sub>2</sub> |
| R <sup>2</sup> | H     | Me    | H     | H     | H                 |
| n              | 8     | 8     | 8     | 8     | 8                 |
| Exper.         | 2.2.1 | 2.2.2 | 2.2.3 | 2.2.4 | 1.20.2.1          |

| 12             | f     | g                 | h     | i                 | j     | k                 | l     | m     | n                 | o                 | p                 | q                 |
|----------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| R <sup>1</sup> | MeS   | MeSO <sub>2</sub> | PhS   | PhSO <sub>2</sub> | PhS   | PhSO <sub>2</sub> | H     | PhS   | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> |
| R <sup>2</sup> | Me    | Me                | Me    | Me                | H     | H                 | H     | H     | H                 | H                 | H                 | H                 |
| n              | 8     | 8                 | 8     | 8                 | 9     | 9                 | 10    | 10    | 11                | 12                | 16                | 20                |
| Exper.         | 2.2.5 | 1.26.2.1.         | 2.2.6 | 1.21.2.1.         | 2.2.7 | 2.2.7             | 2.2.8 | 2.2.9 | 2.2.10            | 2.2.11            | 2.2.12            | 2.2.13            |

Aus den bisherigen Untersuchungen zur Photolactonisierung solcher *o*-Chinolacetate, die an C(2) unsubstituiert sind, lässt sich vorerst nur soviel sagen, dass man zu Lactonen mit mehr als 16 Ringgliedern einen neuen Zugang gefunden hat. Dort wo 9- bis 12gliedrige Monolide zu erwarten gewesen wären, fand man stattdessen in mässiger chemischer Ausbeute 18- bis 24gliedrige Diolide und gänzlich untergeordnet 33- bis 36gliedrige Triolide. 16gliedrige Lactone mit akzeptabler chemischer Ausbeute sind hier eher die Ausnahme: eine Me-Gruppe an C(15) hat kaum einen fördernden Einfluss, wohl aber Me-Gruppen an C(15) und an C(4). 18gliedrige Lactone treten dagegen selbst dann mit guter chemischer Ausbeute auf, wenn C(2) unsubstituiert ist.

Mit der Zugänglichkeit der als jeweiliges Photoedukt benutzten *o*-Chinolacetate stand es anfangs nicht zum besten, besonders da man glaubte, die alkoholische OH-Gruppe in der Seitenkette schützen zu müssen. Dementsprechend wurden die *o*-Chinolacetate *rac*-**1b**, *rac*-**1d**, *rac*-**1f** und *rac*-**1h** auf dem Umweg über die Ameisensäure-ester<sup>11)</sup> *rac*-**1a**, *rac*-**1c**, *rac*-**1e** und *rac*-**1g** sowie **11a–d** (s. *Exper. 1.1* bis *1.4*) aus den entsprechenden Phenolalkoholen gewonnen. Dieser Eindruck änderte sich bald: Unter abgewandelten Bedingungen der Pb(OAc)<sub>4</sub>-Oxidation (BF<sub>3</sub>-katalysiert<sup>12)</sup> in MeOH/AcOEt statt unkatalysiert in CHCl<sub>3</sub> oder gar in AcOH) konnte nicht nur auf eine Schutzgruppe verzichtet, sondern das gewünschte *o*-Chinolacetat auch noch mit besserer Ausbeute isoliert werden. So erhielt man *rac*-**1o** (51%), *rac*-**6a/rac**-**7a** (55%), *rac*-**6b/rac**-**7b** (59%) und *rac*-**6m/rac**-**7m** (57%) unmittelbar aus **10h**, **12a**, **12b** oder **12l**.

Da die Ausbeute an Photolactonisierungsprodukt beim Übergang von **8a** (H–C(4)) zu **8b** (Me–C(4)) von unter 30 auf über 70% steigt (vgl. *Exper. 1.6.2* bzw. *1.7.2*), stellt sich die Frage, ob man auch *o*-Chinolacetate der Typen **1** (R ≠ H) oder **6/7** (R' ≠ H) ergiebiger gewinnen und photolactonisieren kann, als solche der Typen **1** (R = H) oder **6/7** (R' = H).

**2.2. *o*-Chinolacetate der Typen **1** (R = Me) oder **6/7** (R' = Me).** Bei der Photolactonisierung von *o*-Chinolacetaten der Typen **1** (R = H) oder **6/7** (R' = H) (s. *Kap. 2.1*) hatte man mit DABCO in Toluol optimale Reaktionsbedingungen gefunden. Durch Überführung von *o*-Chinolacetaten vom Typ **1** (R = Me) bzw. **6** und **7** (R' = Me) in Monolide vom Typ **5** (s. *Tab. 15* und *16*) bzw. **8** und **9** (s. *Tab. 20* und *21*) (R bzw. R' = Me) sollte der günstige Einfluss eines Substituenten an C(2) auf die chemische Ausbeute bei 16gliedrigen Lactonen untersucht werden.

Während *rac*-**1j** in EtOH-Lsg. mit 83% Ausbeute zum acyclischen 1,2-Addukt *rac*-**2d** reagiert, treten in DABCO-haltigem Toluol das 13gliedrige Monolid *rac*-**5a** (5%), das Diastereoisomerengemisch der 26gliedrigen Diolide *rac*-**3f/4f** (24%) und ein Diastereoisomerengemisch 39gliedriger Triolide (5,5%) auf. Das Dienon *rac*-**1l** geht in DABCO-haltigem Toluol (Et<sub>2</sub>O) zu 12% (7,5%) in das 14gliedrige Monolid *rac*-**5b** und zu 19,5% (17%) in ein Diastereoisomerengemisch der 28gliedrigen Diolide *rac*-**3g/4g** über. Das Photoedukt *rac*-**1n** führt mit vergleichbaren chemischen Ausbeuten zum 15gliedrigen

<sup>11)</sup> Die HCOO-Gruppe dient hier als oxidationsbeständige Schutzgruppe, die unter sehr milden Bedingungen (PPTS, MeOH) abspaltbar ist, ohne dass die AcO-Gruppe des *o*-Chinolacetats angegriffen wird.

<sup>12)</sup> Die Verwendung von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zur Erhöhung der Reaktivität von Phenolen bei der Pb(OAc)<sub>4</sub>-Oxidation wurde von *Hecker* und *Latrell* [17] erstmals beschrieben. Bei der Synthese von *o*-Chinolacetaten wurde es bislang nur ausnahmsweise eingesetzt [18]. Nach unseren Erfahrungen ist die BF<sub>3</sub>-katalysierte *Wessely*-Acetylierung von Phenolen in MeOH/AcOEt die Methode der Wahl; *o*-Cresol z.B. liefert unter diesen Bedingungen das zugehörige racemische Gemisch der *o*-Chinolacetate mit 57% [19] statt unter 30% [20].



Monolid *rac*-**5c** als auch zum Diastereoisomerengemisch der 30gliedrigen Diolide *rac*-**3h/4h**. Für DABCO in Toluol belaufen sich die entsprechenden Werte auf 19 und 18%, für NMI in Toluol auf 16 und 17%, und für DABCO in Et<sub>2</sub>O schliesslich auf 7 und 15% (s. *Exper. 1.11.2.2, 1.11.2.1* sowie *1.11.2.3*).

Geht man in der homologen Reihe der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ **1** (R = CH<sub>3</sub>) weiter, stösst man bei *rac*-**1q** zum ersten Mal auf einen Fall, wo das 16gliedrige Monolid *rac*-**5e** mit einer präparativ interessanten Ausbeute (59%) isoliert werden kann. Das Gemisch der diastereoisomeren Diolide *rac*-**3i/4i** mit 32gliedrigem Ring fällt hierbei noch zu 14% an. Wählt man DABCO/Et<sub>2</sub>O statt DABCO/Toluol, sind die entsprechenden Ausbeuten 35 und 6%. Mit DABCO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lässt sich *rac*-**5e** zu 37–43%, mit NMI/Toluol zu 33–38% und mit NMI/CCl<sub>4</sub> zu 12–16% gewinnen. Bei der Bestrahlung von *rac*-**1q** in MeOH erhält man erwartungsgemäss den acyclischen Ester *rac*-**2e** (mit 91% Ausbeute). Geht man nicht von *rac*-**1q** mit primärer Hydroxyalkyl-, sondern vom Diastereoisomerengemisch *rac*-**6d/rac**-**7d** mit sekundärer Hydroxyalkyl-Seitenkette aus, gelangt man mit 50% (35%) Ausbeute zu den Monoliden *rac*-**8d/rac**-**9d** im Verhältnis von 9:1 (4,6:1), wenn DABCO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (DABCO/Et<sub>2</sub>O) verwendet worden war. Das Lösungsmittel beeinflusst also nicht nur die Ausbeute am jeweiligen Photomonolactonisierungsprodukt (s. *Tab. 3* in *Exper. 1.12.2.3*), sondern auch die jeweils bevorzugte relative Konfiguration, falls zwei diastereoisomere Produktkomponenten möglich sind (s. *Exper. 1.13.2.3*). Da der konformationelle Freiraum eines jeden Zwitterions vom Typ **G** (s. *Schema 2*) von der Kettenlänge, dem Substitutionsmuster sowie der Natur des Lösungsmittels mitbestimmt werden dürfte, wollen wir wegen Fehlens genauer Daten über Struktur/Reaktivitäts-Beziehungen nicht spekulieren<sup>13</sup>). Wir möchten lediglich erwähnen, dass sich für eine systematische Variation des Lösungsmittels die Vorstellung, aus elektrostatischen Gründen begünstige ein unpolares Solvens zur Cyclisierung tendierende Konformationen des Zwitterions **G**, als nützlich erwiesen hat. Wir möchten ferner noch anmerken, dass die jeweils beobachtete Ausbeute keine einfache Beziehung zu *E*<sub>T</sub><sup>N</sup>-Werten der Lösungsmittelpolarität [24] erkennen lässt und dass sie nach Überlegungen, die man unter dem Begriff *Verdünnungsprinzip* [25] zusammengefasst hat, für ca. 10<sup>-3</sup> M Konzentrationen an jeweiligem Photoedukt zutrifft.

Das Dienon *rac*-**1v** macht mit DABCO/Toluol (DABCO/Et<sub>2</sub>O) das 17gliedrige Monolid *rac*-**5h** zu 62% (48%) und das Gemisch der diastereoisomeren Diolide *rac*-**3k/4k** mit 34gliedrigem Ring zu 9% (7%) zugänglich. Die Monolide *rac*-**5i** (mit 18gliedrigem Ring), *rac*-**5j** (mit 19gliedrigem Ring) bzw. *rac*-**5k** (mit 20gliedrigem Ring) sind aus *rac*-**1x**, *rac*-**1z** bzw. *rac*-**1ab** mit DABCO/Toluol zu 80, 81 bzw. 82% und mit DABCO/Et<sub>2</sub>O zu 74, 71 bzw. 69% isoliert worden. Mit NMI/Toluol (NMI/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erhält man *rac*-**5j** mit 78% (53%) und *rac*-**5k** mit 77% (59%) Ausbeute.

Die Struktur von *rac*-**5e** ist spektroskopisch belegt (s. *Fig. 3*) und durch Röntgenbeugung<sup>9</sup>) (s. *Fig. 4*) bestimmt worden. Damit existiert auch in der Reihe der Photomonolactone vom Typ **5** (R = Me) ein strukturell gesicherter Bezugspunkt.

Ein Vergleich der Röntgenstruktur-Daten von *rac*-**5e** mit denen eines bereits früher vorgestellten (s. [13]: *Fig. 1*) acyclischen Bestrahlungsproduktes zeigt, dass sich die Atome

<sup>13</sup>) Zu Bemühungen, die *Ruzickasche* Leitidee [21] – mit zunehmender Kettenlänge einer bifunktionellen Verbindung mit terminal angeordneten reaktiven Zentren werde die Cyclisierung immer weniger wahrscheinlich – zu differenzieren und zu quantifizieren s. [22] [23].

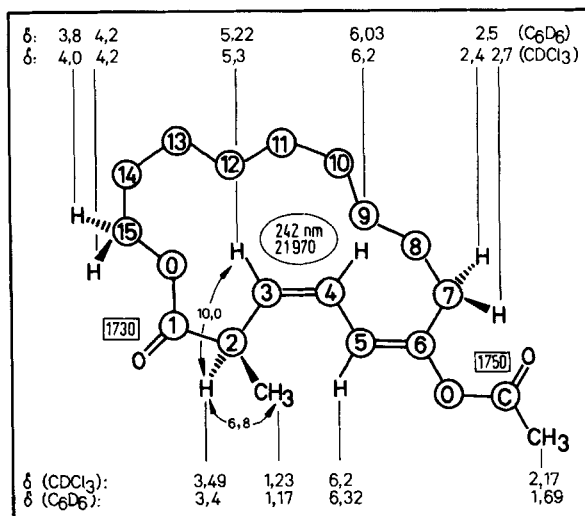


Fig. 3. Spektroskopische Daten von *rac*-5e (s. Exper. 1.12.2.1). Zum Verständnis der Angaben s. Legende von Fig. 2.

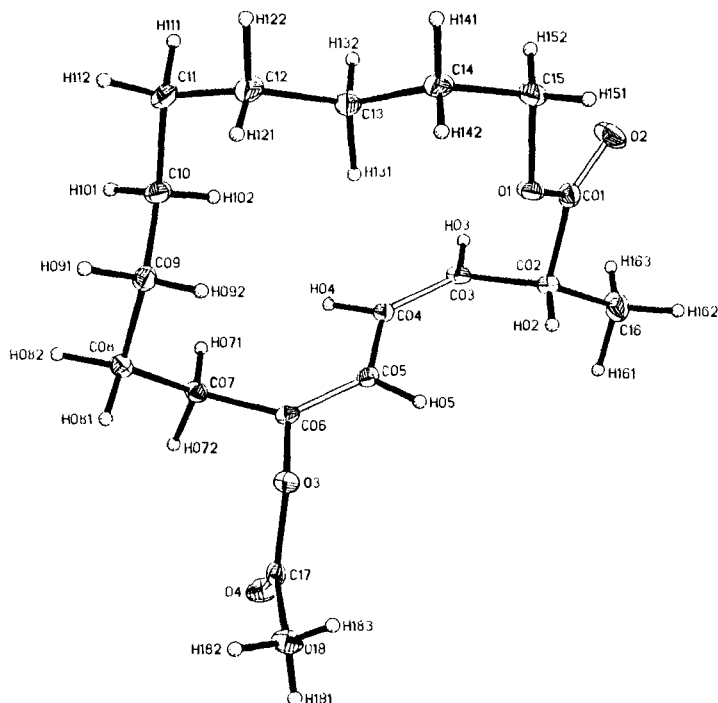


Fig. 4. Konformation von *rac*-5e im kristallinen Zustand [11] [12] mit (3*Z*,5*E*)-Konfiguration, antiperiplanaren Anordnungen von C(02)–C(01)–O(1)–C(15) (Torsionswinkel:  $-170,3^\circ$ ), C(03)–C(04)–C(05)–C(06) (Torsionswinkel:  $178,2^\circ$ ), synperiplanaren Anordnungen O(2)–C(01)–C(02)–C(16) (Torsionswinkel:  $28,0^\circ$ ) und O(2)–C(01)–O(1)–C(15) (Torsionswinkel:  $7,2^\circ$ ; s. Exper. 1.12.2.1)

C(1) bis C(6) gut einander anpassen lassen: Bindungsabstände und -winkel weisen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede auf. Den Torsionswinkeln zufolge weicht das Diensystem des Lactons jedoch etwas von der *anti*-planaren Orientierung ab. Dies mag sich auch in den Elektronenabsorptionsspektren, insbesondere in den molaren Extinktionskoeffizienten widerspiegeln. So kommt dem 16gliedrigen Lacton *rac*-**5e** eine geringere Absorptionsintensität als dem gewiss flexibleren 18gliedrigen Lacton *rac*-**5i** oder dem Amid von Fig. 5 zu. Ringspannung kann sich auch auf andere Konformationsbereiche auswirken: z. B. auf das (C–C(=O)–O–C)-System, für welches bei acyclischen Estern ein Torsionswinkel von (nahezu) 180° typisch ist [16]. Bei *rac*-**5e** weicht der gefundene Torsionswinkel fast um 10° vom Sollwert ab, was aber noch als innerhalb der Norm gelegen gilt. Auch der Torsionswinkel für C–C–O–C(=O) tendiert bei acyclischen Estern auf 180° hin [16].

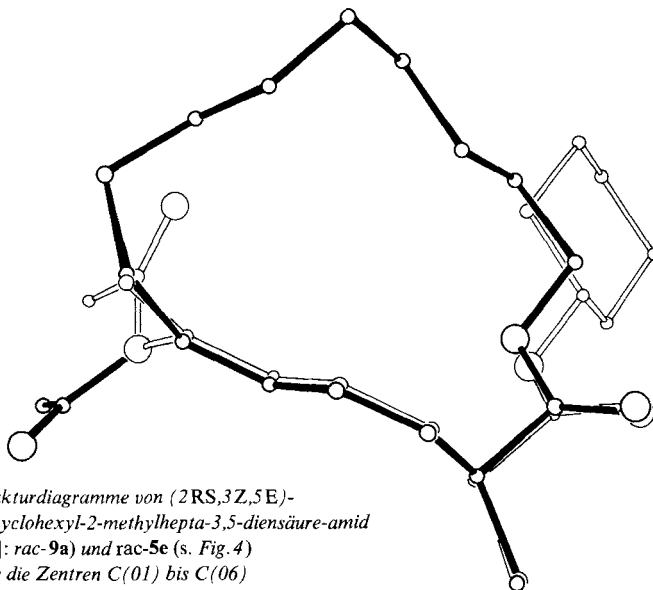
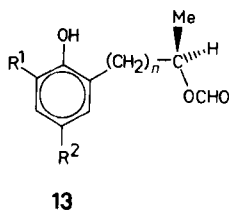


Fig. 5. Die Strukturdiagramme von (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-N-cyclohexyl-2-methylhepta-3,5-diensäure-amid (s. Fig. 1 in [13]: *rac*-**9a**) und *rac*-**5e** (s. Fig. 4) lassen sich, was die Zentren C(01) bis C(06) betrifft, problemlos überlagern)

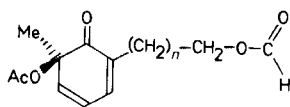
Die *o*-Chinolacetate *rac*-**1j**, *rac*-**1l**, *rac*-**1n**, *rac*-**1q**, *rac*-**1v**, *rac*-**1x**, *rac*-**1z**, *rac*-**1ab** und *rac*-**6d/rac**-**7d** wurden nicht direkt aus den entsprechenden Phenolen **10e–g**, **10i**, **10m–p** und *rac*-**12c** mit ungeschützter OH-Gruppe in der Seitenkette, sondern noch über die Ameisensäure-ester **11e–g**, **11h**<sup>14</sup>) und **11j–m** und *rac*-**13a** sowie *rac*-**1i**, *rac*-**1k**, *rac*-**1m**, *rac*-**1p**, *rac*-**1u**, *rac*-**1w**, *rac*-**1y**, *rac*-**1aa** und *rac*-**6c/rac**-**7c** (s. Exper. 1.9–1.17) gewonnen.

Bei der Wessely-Oxidation der Ameisensäure-(hydroxyphenyl)alkylester vom Typ **11** (R = Me) treten nicht nur die erwünschten Ameisensäure-(oxohexadienyl)alkylester vom Typ **1** (R = Me; X = CHO) auf: die Konstitutionsisomeren vom Typ **14** (s. Tab. 22–24)

<sup>14</sup>) Die Wessely-Acetoxylierung wurde auf **11h** statt auf **10i** angewandt: das Gemisch *rac*-**1p/rac**-**14d** konnte verhältnismässig leicht durch HPLC getrennt werden. Dies mag auch für andere (Me-C(2))-substituierte *o*-Chinolacetate zutreffen.



| 13             | a        | b                 | c                 | d                 | e                 | f                 |
|----------------|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| R <sup>1</sup> | Me       | PhSO <sub>2</sub> | MeSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> |
| R <sup>2</sup> | H        | H                 | Me                | Me                | H                 | H                 |
| n              | 8        | 8                 | 8                 | 8                 | 9                 | 10                |
| Exper.         | 1.13.1.1 | 1.20.1.1          | 1.26.1.1          | 1.21.1.1          | 1.22.1.1          | 1.23.1.1          |



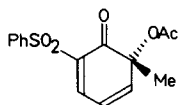
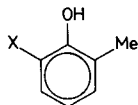
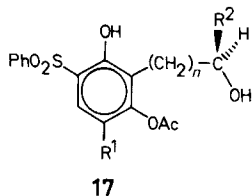
| 14     | a       | b        | c        | d        | e        | f        | g        | h        |
|--------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| n      | 5       | 6        | 7        | 8        | 9        | 10       | 11       | 12       |
| Exper. | 1.9.1.2 | 1.10.1.2 | 1.11.1.2 | 1.12.1.2 | 1.14.1.2 | 1.15.1.2 | 1.16.1.2 | 1.17.1.2 |

entstehen in der Regel sogar mit leichtem Übergewicht. Zwar lassen sich *o*-Chinolacetate der Typen **14** und **1** (R = Me; X = CHO) thermisch isomerisieren<sup>15)</sup> (s. *Exper. 1.11.1.3*), doch ist dieses Vorgehen, insbesondere die hierbei notwendige Trennung der Konstitutionsisomeren, recht umständlich. Für *o*-alkyl-substituierte Phenole wird daher ein *o*'-ständiger Substituent gesucht, welcher die Acetoxylierung durch Pb(OAc)<sub>4</sub> in der *o*'-Position verhindert, in der *o*-Position aber zulässt.

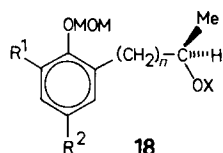
2.3. Die *o*-Chinolacetate *rac*-**15** und *rac*-**1s**. Nach den Vorstellungen vom Ablauf der Pb(OAc)<sub>4</sub>-Oxidation [27] führt die Reduktion von Pb(IV) zu Pb(II) vorübergehend zu einer verminderten Elektronendichte im Phenol-Liganden. Der AcO-Substituent wird in diejenige der beiden *o*-Positionen eintreten, in welcher die positive Teilladung am grössten ist: aus einem *o*-alkylierten Phenol mit elektronenentziehendem Substituenten in der *o*'-Position ist (bevorzugt) dasjenige *o*-Chinolacetat mit der Alkyl-Gruppe an C(6) und dem Elektronenakzeptor an C(2) zu erwarten. Die Erfahrungen, die Wessely und Zbiral machten [28], stimmen mit dieser Ansicht überein: Die Carbonyl-Gruppierung in ihren verschiedenen funktionellen Variationen, die CN- oder auch die NO<sub>2</sub>-Gruppe in *o*'-Position eines *o*-Cresol-Derivats erschweren oder verhindern das Zustandekommen der entsprechenden *o*-Chinolacetate. Erwartungsgemäss dirigiert der *o*'-Phenylsulfonyl-Substituent die AcO-Gruppe vollständig in die alkyl-substituierte *o*-Position<sup>16)</sup>. Das Gemisch *rac*-**15** lässt sich allerdings unter den üblichen Bedingungen der Wessely-Oxidation nicht herstellen. Erst die mit BF<sub>3</sub>-katalysierte Pb(OAc)<sub>4</sub>-Acetoxylierung in MeOH/AcOEt führt **16b**, das bequem aus **16a** gewonnen werden kann, mit 92% Ausbeute in *rac*-**15** über (s. *Exper. 1.18*). Das Gemisch *rac*-**1s** mit freier OH-Gruppe in der Seitenkette hat man noch über das entsprechende Gemisch der Ameisensäure-ester *rac*-**1r** erhalten. Letzteres entsteht mit 77% Ausbeute durch BF<sub>3</sub>-katalysierte Pb(OAc)<sub>4</sub>-Oxidation in MeOH/AcOEt aus **11i**: Verbindung **11i** schliesslich ist durch Sulfidoxidation und Formylierung bei Einwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in HCO<sub>2</sub>H mit 98% aus **10j** zugänglich (s. *Exper. 1.19.1.1*).

<sup>15)</sup> Zur *o*/*o*'-Umlagerung C(2)-substituierter *o*-Chinolacetate s. [26].

<sup>16)</sup> Das Gemisch der in *o*'-Position bromierten *o*-Chinolacetate, *rac*-**1t**, liess sich ebenfalls durch BF<sub>3</sub>-katalysierte Wessely-Oxidation herstellen (s. *Exper. 1.27.1*) und zu *rac*-**5g** photolactonisieren (s. *Exper. 1.27.2*). Wegen der kinetischen Instabilität des Bestrahlungsprodukts gaben wir den *o*-Chinolacetaten der Typen **6** und **7** (R<sup>1</sup> = PhSO<sub>2</sub>) den Vorzug (*vide infra*).

**15** (Exper. 1.18.1)**16 a** X = PhS (Exper. 2.1.14)**16 b** X = PhSO<sub>2</sub> (Exper. 2.1.14)**17**

| <b>17</b>      | <b>a</b>   | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d<sup>a)</sup></b> | <b>e</b> |
|----------------|------------|----------|----------|-----------------------|----------|
| R <sup>1</sup> | H          | H        | Me       | Me                    | H        |
| R <sup>2</sup> | H          | Me       | Me       | Me                    | Me       |
| <i>n</i>       | 8          | 8        | 8        | 8                     | 20       |
| Exper.         | 1.19.2.1.1 | 1.20.2.1 | 1.21.2.1 | 1.26.2.1              | 1.29.2.1 |

<sup>a)</sup> Me SO<sub>2</sub> statt PhSO<sub>2</sub>.**18**

| <b>18</b>      | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d</b> | <b>e</b> | <b>f</b> | <b>g</b> |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R <sup>1</sup> | H        | H        | Me       | H        | PhS      | MeS      | PhS      |
| R <sup>2</sup> | H        | Me       | H        | H        | H        | Me       | Me       |
| X              | THP      | THP      | THP      | H        | THP      | THP      | THP      |
| <i>n</i>       | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        |
| Exper.         | 2.2.1.4  | 2.2.2.2  | 2.2.3.1  | 2.2.4.5  | 2.2.4.7  | 2.2.5.1  | 2.2.6.1  |

| <b>18</b>      | <b>h</b> | <b>i</b> | <b>j</b> | <b>k</b> | <b>l</b> | <b>m</b> | <b>n</b> | <b>o</b> |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R <sup>1</sup> | H        | H        | PhS      | H        | H        | PhS      | H        | H        |
| R <sup>2</sup> | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        | H        |
| X              | H        | THP      | THP      | H        | THP      | THP      | H        | THP      |
| <i>n</i>       | 9        | 9        | 9        | 10       | 10       | 10       | 11       | 11       |
| Exper.         | 2.2.7.5  | 2.2.7.6  | 2.2.7.7  | 2.2.8.4  | 2.2.9.1  | 2.2.9.2  | 2.2.10.5 | 2.2.10.6 |

| <b>18</b>      | <b>p</b> | <b>q</b>          | <b>r</b> | <b>s</b> | <b>t</b> | <b>u</b> | <b>v</b> | <b>w</b> |
|----------------|----------|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| R <sup>1</sup> | PhS      | PhSO <sub>2</sub> | H        | H        | PhS      | H        | H        | PhS      |
| R <sup>2</sup> | H        | H                 | H        | H        | H        | H        | H        | H        |
| X              | THP      | H                 | H        | THP      | THP      | H        | THP      | THP      |
| <i>n</i>       | 11       | 12                | 16       | 16       | 16       | 20       | 20       | 20       |
| Exper.         | 2.2.10.7 | 2.2.11.5          | 2.2.12.4 | 2.2.12.5 | 2.2.12.6 | 2.2.13.5 | 2.2.13.6 | 2.2.13.7 |

Bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen grösser als 340 nm in MeOH liessen sich die leicht zersetzlichen Methylester *rac*-**2a** (81%) oder *rac*-**2f** (42% in Gegenwart von DABCO) als 1,2-Addukte des protischen Lösungsmittels an die *seco*-isomeren Dienketene von *rac*-**15** oder *rac*-**1s** gewinnen.

Die Photolactonisierung von *rac*-**1s** ist von uns besonders gründlich untersucht worden. Bei den Kombinationen von DABCO, NMI oder Pyridin mit jeweils einem von sechs verschiedenen Lösungsmitteln (s. Exper. 1.19.2.1.2) erwies sich nun NMI mit CCl<sub>4</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> am günstigsten. Unter solchen Bedingungen wird *rac*-**1s** (s. Exper. 1.19.2) in *rac*-**5f** (65%), **17a** (10%) und **10k** (8%) übergeführt.

Auf der Suche nach solchen 2,6-disubstituierten Phenolen, welche die AcO-Gruppe praktisch ausschliesslich in der mit Hydroxyalkyl-Seitenkette substituierten *o*-Position aufnehmen, war man auf **11i** und **16b** gestossen, die sich bei der BF<sub>3</sub>-katalysierten Umsetzung mit Pb(OAc)<sub>4</sub> mit sehr hoher Regioselektivität und demzufolge guter chemi-

scher Ausbeute zu den gewünschten 2,4-Cyclohexadien-1-onen umsetzen liessen. Es bleibt allerdings noch zu klären, für welche Ringgrössen sich die Photomonolactonisierung von *o*-Chinolacetaten der Typen 6 und 7 ( $R^1 = \text{PhSO}_2$ ) besonders eignet.

2.4. *o*-Chinolacetate der Typen 6 und 7 ( $R^1 = \text{PhSO}_2$  bzw.  $\text{MeSO}_2$ ). Die in diesem Kapitel behandelten Photolactonisierungen stellen zwischen Gliedern zweier homologer Reihen Beziehungen her: zwischen Diastereoisomerenpaaren racemischer *o*-Chinolacetate der Typen 6 und 7 ( $R^1 = \text{PhSO}_2$ ) und Diastereoisomerenpaaren racemischer Monolactone der Typen 8 und 9 ( $R^1 = \text{PhSO}_2$ ). Die Erörterung beginnt mit der Photolactonisierung von *rac*-6f/*rac*-7f zu *rac*-8e/*rac*-9e. Die racemischen Edukt-Diastereoisomeren sind als Gemisch eingesetzt worden, da die stereostrukturelle Information an C(6) bei der lichtinduzierten Ringöffnung zum *seco*-isomeren Dienketen ohnehin verloren geht. Die racemischen Produkt-Diastereoisomeren sind dagegen in ihre *erythro*- und *threo*-Komponenten *rac*-8e und *rac*-9e getrennt worden. Welchem der beiden Racemate welche relative Konfiguration zukommt, wurde durch eine Einkristall-Molekülstrukturanalyse<sup>9)</sup> entschieden (s. Fig. 6).

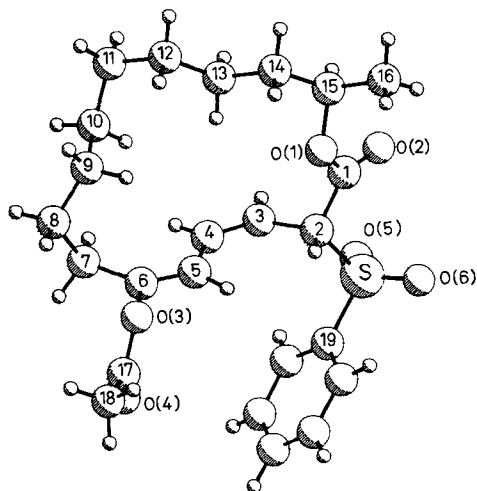


Fig. 6. Konformation von *rac*-8e im kristallinen Zustand (s. Exper. 1.20.2.1): (3*Z*,5*E*)-Konfiguration, antiperiplanare Anordnungen C(2)–C(1)–O(1)–C(15) (Torsionswinkel:  $-163,9^\circ$ ), C(3)–C(4)–C(5)–C(6) (Torsionswinkel:  $174,4^\circ$ ), synperiplanare Anordnungen O(2)–C(1)–O(1)–C(15) (Torsionswinkel:  $12,2^\circ$ ) und O(2)–C(1)–C(2)–S (Torsionswinkel:  $26,2^\circ$ )

Die konfigurationsisomeren Racemate *rac*-8e und *rac*-9e sind durch ihre spektroskopischen Daten (s. Fig. 7) allein nicht zu identifizieren. Nachdem jedoch die relative Konfiguration der 16gliedrigen Lacton-Stereoisomeren durch Röntgenbeugung geklärt wurde, genügen die spektroskopischen Daten, um auch die relative Konfiguration höhergliedriger Lacton-Stereoisomere der Typen 8/9 ( $R^1 = \text{PhSO}_2$ ) festzulegen.

Bei der UV-Bestrahlung von *rac*-6f/*rac*-7f in NMI-haltigem  $\text{CCl}_4$  (s. Exper. 1.20.2.2) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; s. Exper. 1.20.2.1) treten die 16gliedrigen Monolide *rac*-8e/*rac*-9e mit 62% (54%) Ausbeute im Verhältnis 3,5:1 sowie die Phenole *rac*-12e und *rac*-17b mit 8,5% (9%) bzw. 9,5% (9%) auf. Die Photolactonisierung von *rac*-6l/*rac*-7l liefert in NMI-haltigem  $\text{CCl}_4$  60% der racemischen Monolide mit 17gliedrigem Ring, *rac*-8h/*rac*-9h

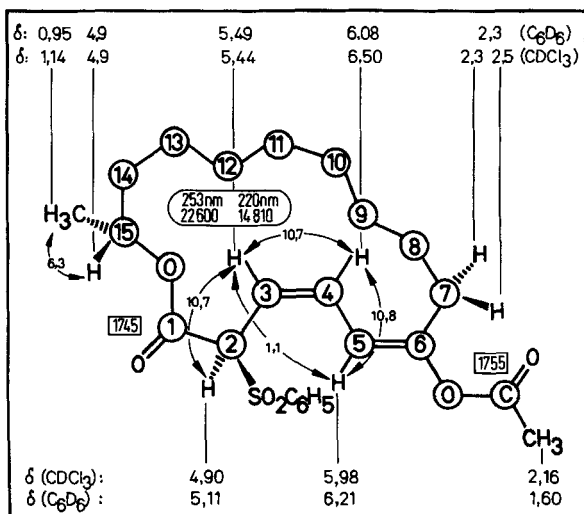


Fig. 7. Spektroskopische Daten von *rac*-8e (s. Exper. 1.20.2.1). Zum Verständnis der Angaben s. Legende von Fig. 2.

(3:2). Die Ausbeute sinkt, ohne dass sich das Verhältnis der diastereoisomeren Racemate ändert, in NMI/Toluol auf 43%, in NMI/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 41%, in DABCO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 35% und beträgt in DABCO/Et<sub>2</sub>O oder DABCO/Toluol jeweils nur noch 30%. Die Photolactonisierung von *rac*-6o/*rac*-7o führt in NMI-haltigem CCl<sub>4</sub> mit 59% zu den racemischen Monoliden mit 18gliedrigem Ring *rac*-8i/*rac*-9i (2,5:1). In NMI/Toluol sinkt die Ausbeute der beiden diastereoisomeren Racemate, ohne dass sich ihr Verhältnis ändert, auf 40% und nimmt in NMI/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 35%, in DABCO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 30%, in DABCO/Et<sub>2</sub>O, DABCO/Toluol oder NMI/THF gar auf 20% ab. Die Photolactonisierung von *rac*-6p/*rac*-7p gibt in NMI-haltigem CCl<sub>4</sub> 58% der racemischen Monolide mit 19gliedrigem Ring *rac*-8j/*rac*-9j (4:3). Auch hier mindert sich die Ausbeute bei Verwendung von NMI/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 43% und geht mit NMI/Toluol auf 40%, mit DABCO/Toluol auf 38%, mit DABCO/CCl<sub>4</sub> auf 36%, mit DABCO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf 31% und mit DABCO/Et<sub>2</sub>O schliesslich auf 22% zurück. Bei der Photolactonisierung von *rac*-6q/*rac*-7q in NMI-haltigem CCl<sub>4</sub> tritt mit 64% Ausbeute das Gemisch der racemischen Monolide mit 20gliedrigem Ring, *rac*-8k/*rac*-9k (4:3), auf. Die Ausbeute beträgt nur noch 45%, wenn die Bestrahlung in NMI-haltigem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgenommen wurde. Wie die racemischen Gemische der 24- oder 28gliedrigen Photolactone *rac*-8l/*rac*-9l oder *rac*-8m/*rac*-9m zeigen (s. Exper. 1.28.2 oder 1.29.2), hört die Photolactonisierung bei 20gliedrigen Monoliden nicht auf.

Die chemische Ausbeute an 16- bis 20gliedrigen Monoliden vom Typ 5 (R = PhSO<sub>2</sub>) oder 8 und 9 (R<sup>1</sup> = PhSO<sub>2</sub>; R<sup>2</sup> = H) ist von der Ringgrösse nahezu unabhängig und liegt bei 60%. Jedenfalls dann, wenn man CCl<sub>4</sub> als Lösungsmittel und NMI als nucleophilen Katalysator statt Toluol/DABCO verwendet. Obwohl DABCO die Forderungen an einen nucleophilen Katalysator [14] grundsätzlich viel besser erfüllt als NMI – DABCO ist ein stärkeres Nucleophil als NMI und das Zwitterion vom Typ G (s. Schema 2) ist reaktiver, wenn das N-Atom von DABCO statt von NMI die positive Ladung trägt – taugt es speziell bei  $\beta$ -Ketosulfonen weniger als NMI: wegen seiner grösseren Basizität

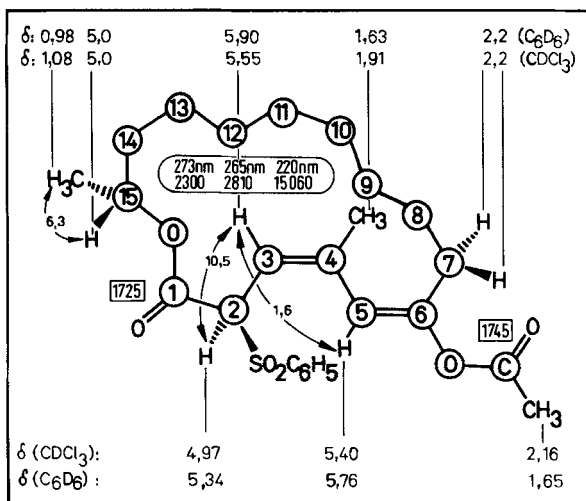


Fig. 8. Spektroskopische Daten von rac-8g (s. Exper. 1.21.2.1). Zum Verständnis der Angaben s. Legende von Fig. 2.

setzt DABCO die stationäre Konzentration von **G** herab und benachteiligt dadurch die Lactonisierung.

Die chemische Ausbeute sinkt deutlich, wenn das Photomonolacton nennenswerte Ringspannung aufweist. So fällt bei der Bestrahlung von rac-6j/rac-7j in NMI-haltigem CCl<sub>4</sub><sup>17)</sup> das Gemisch rac-8g/rac-9g (3,5:1) nur noch zu 27% an. Die Ringspannung folgt mittelbar aus spektroskopischen Daten (s. Tab. 14; vgl. Fig. 7 mit Fig. 8) und direkt aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>9)</sup> (s. Fig. 9).

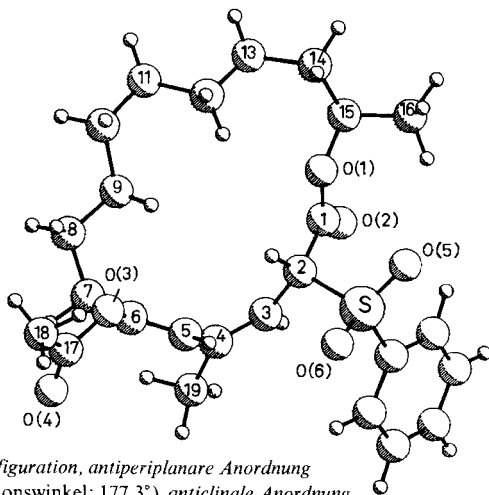


Fig. 9. Konformation von rac-8g im kristallinen Zustand

(s. Exper. 1.21.2.1): (3Z,5E)-Konfiguration, antiperiplanare Anordnung C(2)–C(1)–O(1)–C(15) (Torsionswinkel: 177,3°), anticlinale Anordnung C(3)–C(4)–C(5)–C(6) (Torsionswinkel: 124,2°), synperiplanare Anordnung O(2)–C(1)–O(1)–C(15) (Torsionswinkel: –2,2°) und synclinale Anordnung O(2)–C(1)–C(2)–C(3) (Torsionswinkel: –36,7°)

<sup>17)</sup> Auch in anderen Lösungsmitteln ergaben sich keine höheren chemischen Ausbeuten (s. Exper. 1.21.2.2).

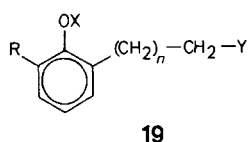


Vergleicht man die Röntgenstrukturanalysen der 16gliedrigen Photomonolactone *rac*-**5e** (Fig. 4), *rac*-**8e** (Fig. 6) und *rac*-**8g** (Fig. 9) miteinander, stellt man fest, dass beim Austausch der Substituenten an C(2) oder bei der Einführung einer Me-Gruppe an C(15) eine bemerkenswerte Konformationsänderung des Ringsystems im Kristallfeld nicht festzustellen ist. Anders dagegen bei der Substitution von H durch Me an C(4): am empfindlichsten reagiert dabei das konjugierte Diensystem mit einer beträchtlichen Verdrillung um die (C(4)–C(5))-Bindung. Eine derartige Konformationsänderung macht auch die erheblichen Unterschiede in der UV-Absorption von *rac*-**8g** und *rac*-**8e** verständlich (vgl. Fig. 7 mit Fig. 8).

In der oben vorgenommenen Auflistung der *o*-Chinolacetate mit PhSO<sub>2</sub>-Substituent an C(2) ging es vor allem um die optimalen Bedingungen zur Photolactonisierung und um die resultierenden Monolactone, weniger um Nebenprodukte. Im Bestrahlungsprodukt aus *rac*-**6j**/*rac*-**7j** fand man als Nebenprodukte die Phenole *rac*-**12i** (9%) und *rac*-**17c** (12%). Phenole der Typen **12** und **17** gelten bekanntlich (s. [13]: Kap. 3) als Indiz dafür, dass neben der hauptsächlich stattfindenden <sup>1</sup>( $\pi^*$ ,n)-Photochemie (Auftreten der *seco*-isomeren Dienketene und ihrer wärmeinduzierten Folgeprodukte) untergeordnet auch die <sup>3</sup>( $\pi^*$ , $\pi$ )-Photochemie eine Rolle spielt. Vorübergehend kam die Frage auf, ob der PhSO<sub>2</sub>-Substituent an C(2) bei einem *o*-Chinolacetat etwa den Übergang zwischen der <sup>1</sup>( $\pi^*$ ,n)- und der <sup>3</sup>( $\pi^*$ , $\pi$ )-Hyperfläche begünstige. Tatsächlich hatte man ja in den Bestrahlungsprodukten sowohl von *rac*-**6j**/*rac*-**7j** als auch von **1s** die Phenole, hier **10k** und **17a**, dort *rac*-**12i** und *rac*-**17c**, gefunden. Die entsprechenden Phenole, **12g** (15%) und **17d** (30%), traten jedoch auch in der bestrahlten Lösung von *rac*-**6h**/*rac*-**7h** mit (MeSO<sub>2</sub>-C(2))-Substitution neben dem Gemisch der Monolide *rac*-**8f**/*rac*-**9f** (3.5:1; 26%) auf. So, wie man bereits früher Vertreter der beiden erwähnten Phenoltypen aus den Pb(OAc)<sub>4</sub>-Oxidationsprodukten von 2,6-Dimethylphenol bzw. 2,4,6-Trimethylphenol mit (Me-C(2))-Substitution (s. [13]: Kap. 2.1 bzw. 2.4) identifiziert hatte. Es gilt daher generell, dass bei der Bestrahlung von *o*-Chinolacetaten Phenole auftreten, die man wohl auch findet, sofern man gründlich genug gesucht hat. Bei der inter- wie der intramolekularen Addition eines protischen Nucleophils an das zwischendurch auftretende Dienketen treten in der Regel solche Phenole glücklicherweise nur sehr untergeordnet auf.

Während die diastereoisomeren Racemat-Paare der *o*-Chinolacetate *rac*-**6p**/*rac*-**7p** oder *rac*-**6q**/*rac*-**7q** bereits unmittelbar durch BF<sub>3</sub>-katalysierte Wessely-Oxidation in MeOH/AcOEt zugänglich gemacht wurden, erhielt man *rac*-**6f**/*rac*-**7f**, *rac*-**6h**/*rac*-**7h**, *rac*-**6j**/*rac*-**7j**, *rac*-**6l**/*rac*-**7l** oder *rac*-**6o**/*rac*-**7o** noch durch Anwendung der Schutzgruppen-Technik über die Reaktionsfolge *rac*-**12d**→*rac*-**13b**→*rac*-**6e**/*rac*-**7e**, *rac*-**12f**→*rac*-**13c**→*rac*-**6g**/*rac*-**7g**, *rac*-**12h**→*rac*-**13d**→*rac*-**6i**/*rac*-**7i**, *rac*-**12j**→*rac*-**13e**→*rac*-**6k**/*rac*-**7k** oder schliesslich *rac*-**12m**→*rac*-**13f**→*rac*-**6n**/*rac*-**7n**. Was es bedeutet, ohne Schutzgruppen-Technik auskommen zu können, ist an einem Beispiel aufgezeigt worden. So beträgt die Gesamtausbeute, mit welcher *rac*-**6l**/*rac*-**7l** aus *rac*-**18j** erhalten werden konnte, 81% für den kürzeren und 54% für den umständlicheren Weg.

Nach den bisherigen Untersuchungen weiss man nun, wie man 6-(hydroxyalkyl)-substituierte *o*-Chinolacetate der Typen **1** oder **6** und **7** durch Wessely-Acetoxylierung und 16- bis 20gliedrige Monolide der Typen **5** oder **8** und **9** durch Photolactonisierung präparativ gut zugänglich machen kann. Dabei ist es für eine möglichst hohe Ausbeute an Photolactonen günstig, zur Bestrahlung nur säulenchromatographisch vorgereinigte *o*-Chinolacetate einzusetzen (s. *Exper.* 1.5.2, 1.6.2, 1.8.2).



| 19     | a                  | b                  | c       | d       | e       | f       | g       |
|--------|--------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| R      | H                  | H                  | Me      | Me      | Me      | H       | Me      |
| X      | H                  | H                  | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     |
| Y      | CO <sub>2</sub> Me | CO <sub>2</sub> Me | OTHP    | OH      | OTHP    | OTHP    | OTHP    |
| n      | 2                  | 3                  | 5       | 6       | 7       | 8       | 8       |
| Exper. | 2.1.1              | 2.1.2.1            | 2.1.3.2 | 2.1.4.2 | 2.1.5.2 | 2.1.6.2 | 2.1.7.1 |

| 19     | h       | i       | j        | k          | l          | m        | n        | o        |
|--------|---------|---------|----------|------------|------------|----------|----------|----------|
| R      | PhS     | Br      | Me       | Me         | Me         | Me       | Me       | Me       |
| X      | MOM     | MOM     | MOM      | MOM        | MOM        | MOM      | MOM      | MOM      |
| Y      | OTHP    | OTHP    | OTHP     | OH         | OTHP       | OTHP     | OH       | OMs      |
| n      | 8       | 8       | 9        | 10         | 10         | 11       | 11       | 11       |
| Exper. | 2.1.8.1 | 2.1.9.1 | 2.1.10.2 | 2.1.11.2.2 | 2.1.11.1.2 | 2.1.12.3 | 2.1.13.1 | 2.1.13.2 |

| 19     | p        | q        | r       | s       | t       | u       | v       | w       |
|--------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| R      | Me       | Me       | H       | H       | H       | H       | H       | H       |
| X      | MOM      | MOM      | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     |
| Y      | CN       | CHO      | OH      | OMs     | Br      | OTHP    | OH      | OMs     |
| n      | 11       | 11       | 6       | 6       | 6       | 7       | 7       | 7       |
| Exper. | 2.1.13.3 | 2.1.13.4 | 2.2.4.2 | 2.2.4.3 | 2.2.4.4 | 2.2.7.1 | 2.2.7.2 | 2.2.7.3 |

| 19     | x       | y       | z       | aa      | ab      | ac       | ad       | ae       |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| R      | H       | H       | H       | H       | H       | H        | H        | H        |
| X      | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     | MOM     | MOM      | MOM      | MOM      |
| Y      | Br      | OH      | OMs     | Br      | OTHP    | OH       | OMs      | Br       |
| n      | 7       | 8       | 8       | 8       | 9       | 9        | 9        | 9        |
| Exper. | 2.2.7.4 | 2.2.8.1 | 2.2.8.2 | 2.2.8.3 | 2.2.8.4 | 2.2.10.2 | 2.2.10.3 | 2.2.10.4 |

| 19     | af       | ag                | ah                | ai       | aj       | ak       | al       |
|--------|----------|-------------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| R      | PhS      | PhSO <sub>2</sub> | PhSO <sub>2</sub> | H        | H        | H        | H        |
| X      | MOM      | MOM               | MOM               | MOM      | MOM      | MOM      | MOM      |
| Y      | OTHP     | OH                | CHO               | CHO      | OTHP     | OH       | CHO      |
| n      | 9        | 9                 | 8                 | 6        | 11       | 11       | 10       |
| Exper. | 2.2.11.1 | 2.2.11.2          | 2.2.11.3          | 2.2.12.1 | 2.2.13.1 | 2.2.13.2 | 2.2.13.3 |

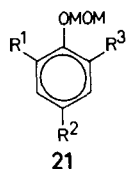
**3. Herstellung einzelner 6-(hydroxyalkyl)-substituierter Phenole.** – Die in dieser Untersuchung verwendeten 6-(hydroxyalkyl)-substituierten Phenole werden nachstehend kurz als Phenolalkohole bezeichnet. Die mit verhältnismässig kurzer und unverzweigter Seitenkette ausgestatteten Vertreter **10a–d** sind durch Reduktion der entsprechenden Ester oder Lactone mit LiAlH<sub>4</sub> zugänglich (s. *Exper. 1.1.1.1, 1.2.1.1, 2.1.1, 2.1.2*). Wie einzelne Vertreter der Phenolalkohole vom Typ **10** oder **12** mit längerer, unverzweigter oder verzweigter Seitenkette hergestellt wurden, ist den *Schemata 3* und *4* zu entnehmen.

Ganz bewusst sind rationelle Reaktionsfolgen mit breitem Anwendungsbereich und leicht erhältlichen Bausteinen entwickelt worden. In erster Linie ist hier die Verfahrensweise zu erwähnen, bei welcher der THP-Ether<sup>18)</sup> eines ω-Halogen-1-alkanols vom Typ

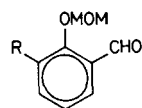
<sup>18)</sup> Wir umgehen die Notwendigkeit, die vorübergehende Überführung eines Alkohols in das Gemisch zweier stereoisomerer THP-Ether durch separate chemische Formelbilder berücksichtigen zu müssen, dadurch, dass wir das Acetalfragment mit 'THP' kennzeichnen, und verzichten dann auch bei der mit arabischen Ziffern geschriebenen Formelnummer auf die Vorsilbe *rac*.

| $X-(CH_2)_n-CH_2OR$ | 20     | a    | b    | c             | d     | e       |
|---------------------|--------|------|------|---------------|-------|---------|
| <b>20</b>           | X      | Br   | Br   | $Ph_3P^+Br^-$ | Br    | Br      |
|                     | R      | H    | THP  | H             | H     | THP     |
|                     | n      | 5    | 5    | 5             | 7     | 7       |
|                     | Exper. | [47] | [46] | [48]          | [47b] | 2.1.5.1 |

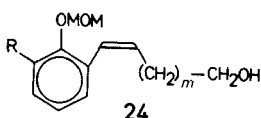
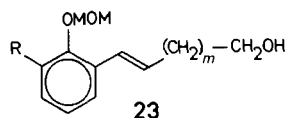
| 20     | f     | g       | h     | i        | j             | k        | l        | m        | n        |
|--------|-------|---------|-------|----------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| X      | Br    | Br      | Br    | Br       | $Ph_3P^+Br^-$ | Br       | Br       | Br       | Br       |
| R      | H     | THP     | H     | THP      | H             | H        | THP      | H        | THP      |
| n      | 8     | 8       | 9     | 9        | 9             | 10       | 10       | 11       | 11       |
| Exper. | [47b] | 2.1.6.1 | [47b] | 2.1.10.1 | [59]          | 2.1.11.1 | 2.1.11.1 | 2.1.12.1 | 2.1.12.2 |



| 21             | a       | b    | c       | d        |
|----------------|---------|------|---------|----------|
| R <sup>1</sup> | H       | H    | H       | PhS      |
| R <sup>2</sup> | H       | H    | Me      | H        |
| R <sup>3</sup> | Me      | H    | H       | Me       |
| Exper.         | 2.1.3.1 | [44] | 2.2.2.1 | 2.1.14.1 |

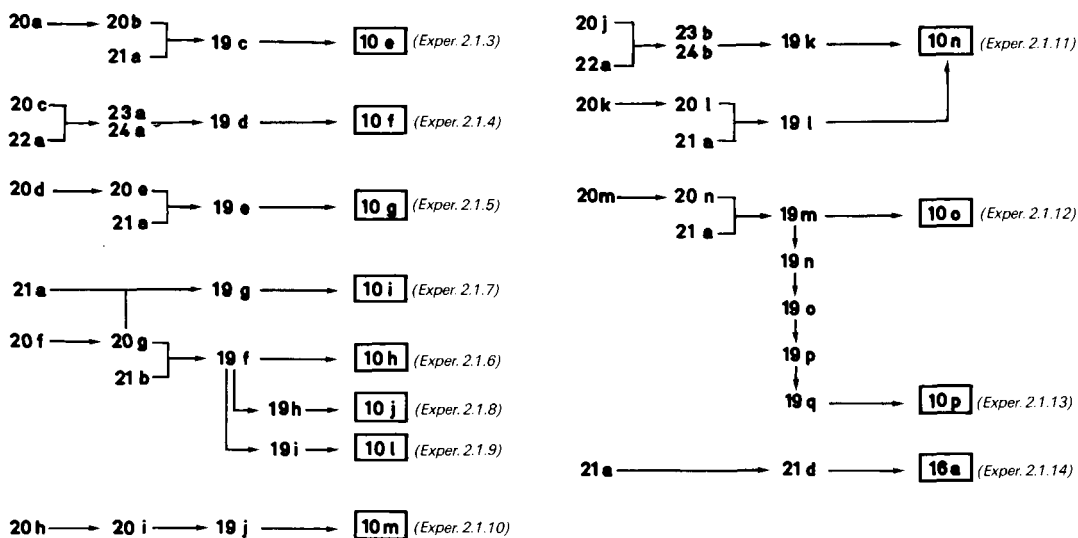


R = Me [49]  
R = H [66]



| 23/24  | a       | b          | c       |
|--------|---------|------------|---------|
| R      | Me      | Me         | H       |
| m      | 4       | 8          | 4       |
| Exper. | 2.1.4.1 | 2.1.11.2.1 | 2.2.4.1 |

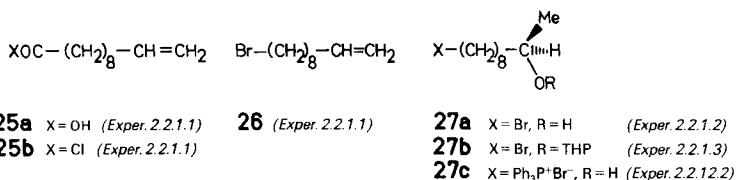
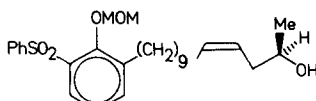
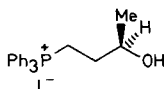
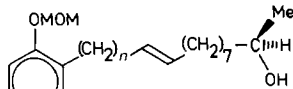
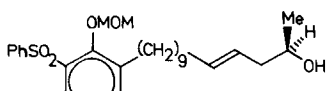
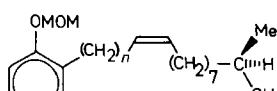
Schema 3



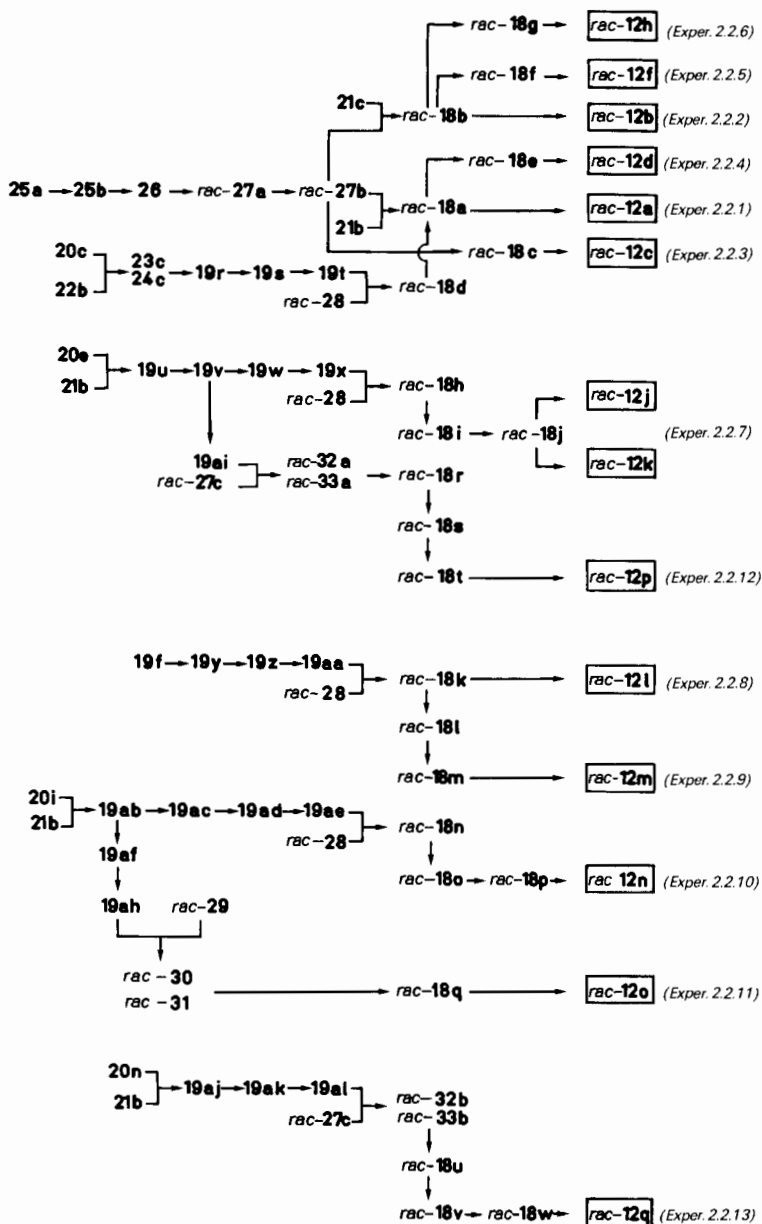
**20** (X = Br; R = THP) an den MOM-Ether [29] eines in *o*-Position lithiierten Phenols [30] vom Typ **21** geknüpft werden kann. Aus dem jeweils resultierenden Reaktionsprodukt vom Typ **19** (X = MOM; Y = THPO; R = H oder CH<sub>3</sub>) oder – falls auch die *o'*-Position nach nochmaliger Lithiierung substituiert worden ist – vom Typ **19** (X = MOM; Y = THPO; R = PhS oder Br) lassen sich dann mit hoher chemischer Ausbeute beide zuvor angebrachten Schutzgruppen (durch Erhitzen mit einer katalytischen Menge an TsOH in MeOH unter Rückfluss) entfernen. Auf diese Weise sind die Phenolalkohole mit unverzweigter Seitenkette **10e**, **10g-i** sowie **10m-o** bzw. **10j** und **10l** gewonnen worden (s. *Schema 3*).

Verwendet man **27b** anstelle der Seitenketten-Bausteine vom Typ **20** (X = Br; R = THP) und den *o*-lithiierten Sechsring-Baustein vom Typ **21**, gelangt man schliesslich zu racemischen Gemischen der Phenolalkohole mit verzweigter Seitenkette: *rac*-**12a** bis *rac*-**12c** sowie nach zwischendurch geschehener Lithiierung auch in der *o'*-Position zu *rac*-**12d**, *rac*-**12f** und *rac*-**12h** (s. *Schema 4*).

Selbstverständlich lässt sich die Seitenkette auch stückweise aufbauen. Bausteine vom Typ **22** gestatten die Anbindung des grösseren Teils der Kette, z. B. durch *Wittig*-Reaktion, an die bereits vorhandene Aldehyd-Gruppe. Die Phenolalkohole **10n** und *rac*-**12d** sind auch, der Phenolalkohol **10f** ist nur nach diesem Verfahren hergestellt worden. Bei anderen Phenolalkoholen wurde die Seitenkette von der Mitte (bei *rac*-**12p** und *rac*-**12q**)

**28****31** (Exper. 2.2.11.4)**29** [68]**32a** *n* = 7 (Exper. 2.2.12.3)**32b** *n* = 11 (Exper. 2.2.13.4)**30** (Exper. 2.2.11.4)**33a** *n* = 7 (Exper. 2.2.12.3)**33b** *n* = 11 (Exper. 2.2.13.4)

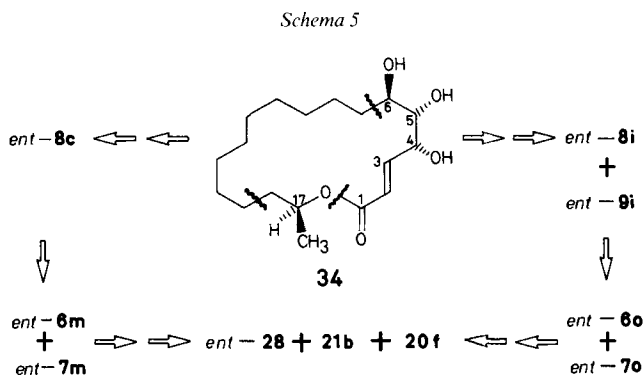
Schema 4



oder vom Ende (bei rac-12o) aus mit Hilfe der Wittig-Reaktion verlängert (s. Schema 4). Das jeweils dann auftretende Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-Isomeren braucht nicht getrennt zu werden, da bei der anschliessenden katalytischen Hydrierung der (C=C)-Bindung kein neues stereogenes Zentrum geschaffen wird.

Die (durch (1,5-Cyclooctadien)kupfer(I)-chlorid katalysierte) *Grignard*-Reaktion [31] eignet sich zur Kettenverlängerung, wenn (*RS*)-2-Methyloxiran (*rac*-**28**) als Endstück zum Aufbau der verzweigten Seitenkette bei Phenolalkoholen vom Typ **12** in Betracht gezogen wird<sup>19</sup>). Auf diese Weise waren die Phenolalkohole *rac*-**12d** und *rac*-**12j** bis *rac*-**12n** bequem zugänglich. Zur Herstellung von *rac*-**12j** bis *rac*-**12n** wurden *Grignard*-Verbindungen benötigt, die aus Vorläufern vom Typ **19** (X = MOM; Y = OH) zugänglich waren. Diese Vorläufer sind durch selektives Entschützen aus Bis-ethern vom Typ **19** (R = MOM; Y = OTHP; durch kurzes Erwärmen mit PPTS in MeOH) erhalten worden<sup>20</sup>).

**4. Von flächenziel-orientierten präparativen Erfahrungen zu punktzziel-orientierten synthetischen Lösungen.** – Der breit angelegte Zugang zu Photolactonen macht eine Sammlung verfügbar, aus der die eine oder andere chemische Verbindung für die Synthese natürlich vorkommender Makrolide [32], ihrer Analoga oder Metaboliten interessant sein dürfte. Dementsprechend sind auch die Ringgrösse der zu erwartenden Photolactone sowie die Liganden an den C-Atomen zu beiden Seiten der Lacton-Gruppierung systematisch variiert worden.



Aus der unübersehbaren Schar möglicher Kandidaten treten der 18gliedrige Flechteninhaltsstoff (+)-*Aspicilin* (**34**) [33] (s. *Schema 5*) und das 16gliedrige *Antibioticum* (–)-*A 26771 B* (**35**) [34] (s. *Schema 6*) als synthetische Zielverbindungen hervor, bei denen sich die Photolactonisierung als Schlüsselreaktion zum Aufbau des jeweiligen Grundgerüsts geradezu anbietet [35]. Die Zielverbindung **34** lässt sich retrosynthetisch (s. *Schema 5* und die bei **34** angegebenen Bruchstellen) in die gängigen C<sub>9</sub>-, C<sub>6</sub>- und C<sub>3</sub>-Bausteine **20f**, **21b** und *ent*-**28** ((*S*)-Konfiguration an C(17)), die im *Exper. Teil* als achirale Verbindungen oder als racemische Gemische beschrieben worden sind, zergliedern. Die Analyse führt entweder über das Photolacton *ent*-**8c** und die zugehörigen *o*-Chinolacetate *ent*-**6m**/*ent*-**7m** oder über die stereoisomeren Photolactone *ent*-**8i**/*ent*-**9i** und die zugehörigen *o*-Chinolacetate *ent*-**6o**/*ent*-**7o**: je nachdem, ob der Ligand R<sup>1</sup> an

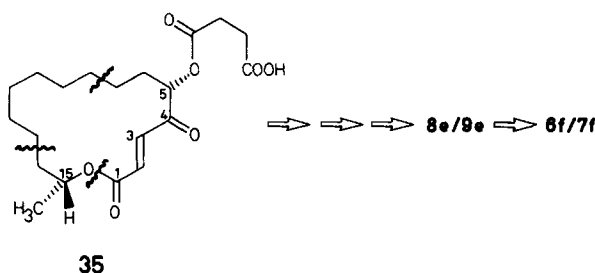
<sup>19</sup>) Da **28** und *ent*-**28** als leicht erhältliche Synthesebausteine zur Verfügung stehen, ist dieser Syntheseschritt besonders dann willkommen, wenn enantiomerenreine Zielverbindungen angestrebt werden (s. *Kap. 4*).

<sup>20</sup>) Selektive Ether-Spaltung von **19m** führte *via* **19n** schliesslich unter Einbeziehung einer Kettenverlängerung durch Umsetzung mit KCN zu **10p**.

C(2), der den späteren Übergang zur höheren Oxidationsstufe erleichtern wird, erst nach oder bereits vor der Photolactonisierung eingeführt werden soll<sup>21)</sup>.

Die Zielverbindung **35** lässt sich retrosynthetisch (s. *Schema 6* und die bei **35** angegebenen Bruchstellen) in die gängigen C<sub>7</sub>-, C<sub>6</sub>- und C<sub>3</sub>-Bausteine **22b**, **20a** und **28** ((*R*)-Konfiguration an C(15)), die ebenfalls im *Exper. Teil* als achirale Verbindungen oder als racemische Gemische beschrieben worden sind, zergliedern. Die Analyse führt hier nur über das Gemisch der diastereoisomeren Photolactone **8e/9e** und die zugehörigen *o*-Chinolacetate **6f/7f**: wie die Erfahrung der vorliegenden Untersuchung lehrt, ist es für die Gesamtausbeute von *Wessely*-Acetoxylierung (durch BF<sub>3</sub> katalysiert) und Photolactonisierung bei 18gliedrigen Makroliden belanglos, bei 16gliedrigen Makroliden dagegen nicht, ob C(2) keinen oder einen PhSO<sub>2</sub>-Substituenten trägt.

Schema 6



Nach den Resultaten, über die wir hier, allerdings an racemischen Gemischen statt an optisch aktiven Verbindungen, berichten, ist der Aufbau von *ent*-**8c** (Herstellung von *rac*-**8c** s. *Exper. 1.8.2*) oder von *ent*-**8i/ent**-**9i** (Herstellung von *rac*-**8i/rac**-**9i** s. *Exper. 1.23.2*) sowie von **8e/9e** (Herstellung von *rac*-**8e/rac**-**9e** s. *Exper. 1.20.2*) grundsätzlich gesichert. Fragen, ob und wenn ja, wie diese Photolactone schliesslich in die synthetischen Zielverbindungen **34** oder **35** umgewandelt werden konnten, werden wir demnächst beantworten<sup>22)</sup>.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines*: DC bzw. präp. Schichtchromatographie (präp. SC): 20 × 20 cm Silica-Glasplatten *F 254/366*, Schichtdicke 0,25 mm, *ICN Biomedicals*; Glasplatten 100 × 20 cm, Kieselgel *P/UV 254 + 366* (*Riedel-de Haën*); Schichtdicke 1 mm, 4 h bei 140° aktiviert. Die Chromatogramme wurden im *Fluotestgerät* (*Quarzlampengesellschaft*, Hanau) durch Einwirkung von I<sub>2</sub> oder in einigen Fällen durch Besprühen mit einer Lsg. von 20 Vol.-% 85% wässr. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 0,5 Vol.-% *p*-Anisaldehyd in EtOH und Erwärmen sichtbar gemacht. Säulenchromatographie: Kieselgel (63–200 μm), *Macherey & Nagel*, *Merck* oder *ICN Biomedicals*. 'Flash'-Chromatographie (FC): Kieselgel (32–63 μm), *Baker* oder *ICN Biomedicals*. Flüssigkeitschromatographie unter Druck: analytisch (HPLC) durch *Waters 244M6KA Cabinet System* mit *M590SDS230 Pumpe*, *U6K Injektionssystem*, *M 440 EB UV-Detektor*, *R 401*

<sup>21)</sup> Ein vor der Photolactonisierung eingeführter PhSO<sub>2</sub>-Substituent bestimmt, wo die *Wessely*-Oxidation stattfindet, begünstigt (je nach Ringgrösse u. U.) die Ausbeute der nachfolgenden Photomonolactonisierung und fungiert schliesslich bei der 1,6-Eliminierung des Dienolacetats *rac*-**5f** bzw. von Dienolacetaten des Typs *rac*-**8/rac**-**9** (R<sup>1</sup> = PhSO<sub>2</sub>) als effektive Abgangsgruppe. Das Photomonolacton **5d** oder Monolide vom Typ *rac*-**8/rac**-**9** (R<sup>1</sup> = H) lassen sich durch eine (Bromierung/Dehydrobromierung)-Sequenz (mit NBS in H<sub>2</sub>O/Dioxan bzw. mit DBU in Toluol) in die entsprechenden Dienonlactone überführen [36].

<sup>22)</sup> Zur Totalsynthese von enantiomerenreinem **34** s. [35].

bzw. 410 Differentialrefraktometer, SP 4100 Spectra-Physics Integrator, BBC-Metrawatt Servorgo 220 Zweikanal-schreiber,  $\mu$ -Porasil (Waters) oder Nucleosil (Macherey & Nagel) als stationäre Phase, Säule:  $300 \times 4$  mm, Durchfluss wenn nicht anders angegeben 2 ml/min; für semi-präp. Trennungen wurde eine  $600 \times 8$  mm Säule mit Nucleosil 50–10 (Durchfluss 3 ml/min) verwendet; präp. HPLC durch Waters Prep LC System 500, 2 Kartuschen Prep Pak 500 Silica Waters, Pumpleistung 0,1 l/min; in Klammern ist jeweils die mobile Phase, evtl. stationäre Phase, Pumpleistung, Detektorwellenlänge, Recycling, Einspritzmenge angegeben. Anal. GC: Hewlett-Packard 5750; Glas- oder Metallsäule  $2,2 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$  bzw. 5 mm ID; Silicon Gum Rubber 10% UCC-W 982 oder 3% XE60 auf Chromosorb W-AW-DMCS (80–100 mesh); der Einspritzblock war auf  $270^\circ$ , der Flammenionisationsdetektor auf  $300^\circ$  geheizt;  $\text{N}_2$  als Trägergas; die angegebenen Temp. beziehen sich auf die Ofenkammer. Schmp. (unkorrigiert): Heitzischmikroskop nach Kofler. UV: Cary 15/Zeiss PMQ 2; für Routinemessungen Perkin Elmer 552. IR: Beckman 4230/Perkin Elmer 257; in  $\text{cm}^{-1}$ ; die Position der Banden justierte man mit einem Eichfilm aus Polystyrol. NMR: Varian T 60 und CFT 20 ( $^1\text{H}$ -NMR); Bruker WH 270 mit Aspect 2000 Computer/Nicolet NT 300 WB mit NIC 1280-Data Processor/Bruker AM 300 mit Aspect 3000-Computer ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR); wenn nicht anders angegeben wurden die  $^1\text{H}$ -NMR Spektren bei 270 bzw. 300 MHz aufgenommen;  $\delta$ -Werte [ppm] bezogen auf TMS als internem Standard ( $= 0,00$  ppm);  $J$  [Hz]; für die Feinstruktur der Signale gelten die üblichen Abkürzungen; ein vorangestelltes  $\psi$  zeigt eine Pseudomultiplizität an; Fs. = Feinstruktur. Für NOE-Messungen (in  $\text{CDCl}_3$ ) verwendete man i. HV. entgaste und abgeschmolzene Proben. Die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale entnahm man den breitbandentkoppelten Spektren, die Multiplizität ( $s, d, t, q$ ) den 'off-resonance' bzw. die Zahl der direkt gebundenen Protonen ('Feinstruktur',  $O = s, l = d, 2 = t, 3 = q$ ) den DEPT Spektren<sup>23</sup>). MS: Varian CH7 und Varian MAT SM 1B; 70 eV. Elementaranalysen wurden von den analytischen Laboratorien, Engelskirchen, oder bei Prof. W. Ried, Universität Frankfurt/M., durchgeführt. Molmassen wurden dampfdruckosmometrisch von den analytischen Laboratorien, Engelskirchen, bestimmt; das Lsgm. ist jeweils in Klammern angegeben. Die präp. Bestrahlungen wurden in einem Rayonet-Reaktor der Southern New England Ultraviolet Co. vorgenommen. Bestrahlungen im Küvettenraum des Cary 15 (Formalkinetik) wurden mit einem Hochdruckbrenner HBO 200 (Osram) in Verbindung mit einem Gitter-Monochromator Modell 5 (Bausch & Lomb) durchgeführt. DABCO wurde bei ca. 0,1 Torr und  $20$ – $60^\circ$  sublimiert. Lsgm. wurden nach Standardmethoden absolutiert. Der verwendete Petrolether siedete zwischen  $40$  und  $80^\circ$ .

**1. Herstellung und Bestrahlung von 2,4-Cyclohexadien-1-onen.** – 1.0. Zur präparativen Ausführung. 1.0.1. Bestrahlungen. Man bestrahlte mit dem  $3500\text{-}\text{\AA}$ -Lampensatz eines Rayonet-Reaktors in einem zylindrischen, von einer Filterisg. (100 mg 2,7-Dimethyl-3,6-diazacyclohepta-1,6-dien-perchlorat in 1 l  $\text{H}_2\text{O}$ ; Schichtdicke  $d = 1$  cm; durchlässig grösser als 340 nm) umgebenen Durangefäss mit Gaseinleitungsfritte und Rückflusskühler unter Durchleiten von  $\text{N}_2$ . Den Fortschritt der Bestrahlung verfolgte man jeweils UV-spektroskopisch. Methode A: in  $\text{Et}_2\text{O}$  (frisch von  $\text{LiAlH}_4$  abdestilliert) in Gegenwart von DABCO. Nach beendeter Bestrahlung wurde mehrfach mit ges. wässr. NaCl-Lsg. ausgeschüttelt, die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lsg. getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lsgm. i. RV. abgezogen. Anschliessende Säulenchromatographie erfolgte unter den jeweils angegebenen Bedingungen. Methode B: in Toluol (frisch von Na abdestilliert) in Gegenwart von DABCO bzw. NMI. Nach beendeter Bestrahlung wurde das Lsgm. schonend i. RV. i. V. entfernt und das Rohprodukt einer sofortigen Säulenchromatographie unterworfen. Methode C: in  $\text{CCl}_4$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (frisch von  $\text{P}_2\text{O}_5$  abdestilliert) in Gegenwart von NMI. Nach beendeter Bestrahlung wurde mehrfach mit ges. wässr. NaCl-Lsg. ausgeschüttelt, die org. Lsg. getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lsgm. i. RV. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt. Es sind dann jeweils nacheinander aufgeführt: Methode A,B,C; Einwaage an Dienon und tert-Amin; Lsgm. (Dienonkonzentration in mol/l); Bestrahlungsdauer; Chromatographiebedingungen; Ausbeute an Bestrahlungsprodukten.

1.0.2. Wessely-Oxidation. Methode D: In einem mit  $\text{N}_2$  gespülten Dreihalskolben mit Innenthermometer und Tropftrichter legte man eisessigfeuchtes  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  (Gehalt jodometrisch bestimmt) in  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{CHCl}_3$  (über basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Akt. Super I, filtriert) vor und tropfte unter Rühren eine Lsg. des Phenols in  $\text{CHCl}_3$  so zu, dass die Reaktionstemp. etwa  $30^\circ$  erreichte. Anschliessend liess man die gelbe Mischung bis zum vollständigen Eduktumsatz 1–2 h bei RT. rühren (DC-Kontrolle) und tropfte dann zur Vernichtung überschüssigen Oxidationsmittels Ethylenglykol zu, bis der KJ-Stärke-Test negativ blieb. Das Gemisch wurde mit dem gleichen Vol. ges. wässr. NaCl-Lsg. gerührt, die ausgefallenen Pb-Salze über Kieselgur (Celite, Roth) abgesaugt und die org. Lsg. mit ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ - und NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) entfernte man das Lsgm. i. V., trennte polare Anteile durch Filtration über Kieselgel ab und unterwarf das Rohprodukt einer HPLC-Trennung. Methode E: Zu eisessigfeuchtem  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  gab man ein  $\text{H}_2\text{O}$ -freies Gemisch aus  $\text{AcOEt}/\text{MeOH}$  5:1 ( $\text{AcOEt}$  über basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Akt. Super I, filtriert;  $\text{MeOH}$  von Mg-Spänen abdestilliert) und versetzte die kräftig gerührte Suspension

<sup>23</sup>) DEPT = Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer, s. [37].



rasch mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Anschliessend wurde eine Lsg. des Phenols in dem Lsgm.-Gemisch so zugetropft, dass die Temp.  $30^\circ$  nicht überschritt. Man rührte bei RT. bis zu vollständigem Edukturnsatz (DC-Kontrolle) und vernichtete überschüssiges  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  mit Ethylenglykol. Nach vorsichtiger Zugabe von ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. wurde 15 min gerührt, unlösliche Pb-Salze über Kieselgur abgesaugt, die Phasen getrennt und die wässr. Lsg. einmal mit  $\text{AcOEt}$  extrahiert. Die vereinigten org. Lsg. wusch man mit ges. wässr. Lsg. von  $\text{NaHCO}_3$  und  $\text{NaCl}$ , trocknete ( $\text{MgSO}_4$ ) und zog das Lsgm. i. RV. ab. Das anfallende Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie und/oder HPLC gereinigt. Der zur Säulenchromatographie verwendete  $\text{AcOEt}$  wurde über basisches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Akt. Super I*, filtriert. Unter den individuellen Vorschriften sind nacheinander aufgeführt: *Methode D, E*; Einwaage an  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in dem jeweiligen Lsgm.; ggf. ml an  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; Einwaage an Phenol in dem jeweiligen Lsgm.; Reaktionsdauer und ggf. geänderte Reaktionstemp.; Reinigungsbedingungen; Ausbeute an Produkt.

1.1. (RS)-6-Acetoxy-6-(2'-hydroxyethyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(2'-hydroxyethyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1b*). 1.1.1. *Herstellung*. 1.1.1.1. *Formylierung von 2-(2'-Hydroxyethyl)phenol (10a)*. Eine Lsg. von 61,4 g (0,44 mol) **10a**<sup>24</sup> in 450 ml 98%  $\text{HCO}_2\text{H}$  liess man 1 h bei RT. stehen. Durch DC (Petrolether/ $\text{AcOEt}$  3:1) war kein Edukt mehr nachweisbar. Man verteilte die Lsg. zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , trennte die Phasen und extrahierte die wässr. Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die vereinigten org. Lsg. wurden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingengt. Nach Zugabe von 50 ml Toluol zum Konzentrat entfernte man das Lsgm. i. V. und destillierte das Rohprodukt im Kugelrohr (Badtemp.  $140^\circ/0,1-0,2$  Torr): 57,9 g (79%) Ameisensäure-[2-(2'-hydroxyphenyl)ethyl]ester (**11a**). Zur Ermittlung anal. Daten unterwarf man eine Probe der präp. SC (Petrolether/ $\text{AcOEt}$  3:1). Schmp.  $51^\circ$ . IR (Film): 3420s (br., OH); 1700s (Formiat-(C=O)), 1225s, 1175s (Phenol- u. Formiat-(C-O)); 750s (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2,98 (t,  $J = 7$ , 2 H-C(2)); 4,40 (dt,  $J = 7$ , 0,6, 2 H-C(1)); 6,34 (br. s, OH); 6,74–6,86, 7,05–7,11 (2 m, 4 arom. H); 8,00 (s, HCOO). Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  (166,2): C 65,05, H 6,07; gef.: C 65,26, H 5,98.

1.1.1.2. *Wessely-Oxidation von 11a nach Methode D*: 359 g (0,66 mol) 82%  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 50 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 56,3 g (0,34 mol) **11a** in 150 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 200 g Kieselgel, Petrolether/ $\text{AcOEt}$  1:1; Kugelrohrdestillation (Badtemp.  $160^\circ/0,05$  Torr); präp. HPLC (Petrolether/ $\text{AcOEt}$  2:1, 2maliges Recycl.; anal.: i-Octan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1,  $\mu$ -Porasil, 254 und 313 nm); 6,9 g (9%) (RS)-6-Acetoxy-6-(2'-formyloxyethyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(2'-formyloxyethyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1a*): IR (Film): 1745s, 1725s (Acetat- u. Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C-O)); 1170s (Formiat-(C-O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (224,2): C 58,93, H 5,40; gef.: C 58,74, H 5,40.

1.1.1.3. *Deformylierung von rac-1a*. Eine Lsg. von 3,56 g (15,9 mmol) *rac-1a* und einer Spatelspitze PPTS in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem MeOH liess man unter Lichtausschluss bei RT. stehen. Man brach die Reaktion noch vor ihrem Ende ab (DC(Hexan/ $\text{AcOEt}$  1:1)). Die Lsg. wurde zwischen ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg. und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verteilt. Die wässr. Phase extrahierte man mit  $\text{AcOEt}$ . Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Das durch Einengen i. V. erhaltene Rohprodukt chromatographierte man mit Hexan/ $\text{AcOEt}$  1:2 an 60 g Kieselgel. Neben 1,08 g (4,8 mmol, 30%) Edukt fielen 1,2 g (38,5%); 55% bezogen auf zurückgewonnenes Edukt) *rac-1b* an (HPLC: i-Octan/ $\text{AcOEt}$  1:4,  $\mu$ -Porasil, 254 und 313 nm). IR (Film): 3450s (br., OH); 1735s (Acetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C-O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (196,2): C 61,22, H 6,17; gef.: C 61,04, H 6,13.

1.1.2. *Bestrahlung von rac-1b nach Methode A*. Man vereinigte die Rohprodukte dreier Bestrahlungsansätze: 222 mg (1,13 mmol), 221 mg (1,13 mmol), 202 mg (1,02 mmol) *rac-1b* und 270 mg (2,40 mmol), 265 mg (2,36 mmol), 248 mg (2,21 mmol) DABCO, jeweils 800 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $1,4 \cdot 10^{-3}$ ); jeweils 25 min; 60 g Kieselgel, Hexan/ $\text{AcOEt}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:3:10; 183 mg (28%) (3Z,5E,11Z,13E)-6,14-Diacetoxyhexadeca-3,5,11,13-tetraen-8,16-diolid (= (4E,6Z,13E,15Z)-Diessigsäure-(9,18-dioxo-1,10-dioxacyclooctadeca-4,6,13,15-tetraen-4,13-diyl)ester **3a**): Schmp.  $173^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)). Molmasse ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_8$ : 392,4; gef.: 387 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). MS: 392 ( $M^+$ ). Anal. ber.: C 61,22, H 6,17; gef.: C 61,18, H 6,20.

1.2. (RS)-6-Acetoxy-6-(3'-hydroxypropyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(3'-hydroxypropyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1d*). 1.2.1. *Herstellung*. 1.2.1.1. *Formylierung von 2-(3'-Hydroxypropyl)phenol (10b)*. Aus 5,20 g (34,2 mmol) **10b** [39] erhielt man (s. *Exper. 1.1.1.1*) 5,50 g (89%) im Kugelrohr (Badtemp.  $160^\circ/0,04$  Torr) destillierten Ameisensäure-[3-(2'-hydroxyphenyl)propyl]ester (**11b**). Nach präp. SC (Petrolether/ $\text{AcOEt}$  3:1) zeigte eine Probe folgende Daten: IR (Film): 3410s (br., OH); 1710s (Formiat-(C=O)); 1175s (Formiat-(C-O)); 755s (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,88–2,15 (m, 2 H-C(2)); 2,63–2,80 (m, 2 H-C(3)); 4,20 (t,  $J = 6,4$ , 2 H-C(1)); 5,36 (s, OH, mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschbar); 6,68–7,15 (m, 4 arom. H); 8,07 (s, HCOO). Anal. ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (180,2): C 66,67, H 6,71; gef.: C 66,50, H 6,58.

<sup>24</sup>) Bei Aldrich käuflich oder aus 2-(2'-Hydroxyphenyl)essigsäure analog zu [38] hergestellt.

1.2.1.2. Wessely-Oxidation von **11b** nach Methode D: 354 g (0,79 mol) 85%  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 50 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 80,1 g (0,44 mol) **11b** in 140 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 200 g Kieselgel, Petrolether/AcOEt 1:1; Kugelrohrdestillation (Badtemp. bis  $200^\circ/0,05$  Torr); präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 7:3, Recycl.; anal.: i-Octan/AcOEt 7:3,  $\mu$ -Porasil, 254 u. 280 nm); Kugelrohrdestillation (Badtemp.  $160^\circ/0,05$  Torr): 12,1 g (11%) (RS)-6-Acetoxy-6-(3'-formyloxypropyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(3'-formyloxypropyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; **rac-1c**). IR (Film): 1740s, 1720s (Acetat- u. Formiat-(C=O)), 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton), 1240s (Acetat-(C=O)), 1175s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (238,2): C 60,50, H 5,92; gef.: C 60,51, H 5,92.

1.2.1.3. Deformylierung von **rac-1c**. Man brachte 2,50 g (10,5 mmol) **rac-1c** und 250 mg (1 mmol) PPTS in 75 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem MeOH unter Lichtausschluss zum Sieden. Nach 4 h war (DC(Hexan/AcOEt 1:2)) kein Edukt mehr zu erkennen. Man versetzte die erkaltete Mischung mit dem gleichen Volumen einer ges. wässr. NaCl-Lsg. und extrahierte mit AcOEt. Die org. Phase wurde mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Nach Abziehen des Lsgm. i. V. fiel ein Rohprodukt an, das an 60 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 1:2) chromatographiert wurde: 1,88 g (85%) **rac-1d** (HPLC: i-Octan/AcOEt 1:1,  $\mu$ -Porasil, 254 und 313 nm) als gelb gefärbtes Öl, das bald erstarrte. Bei grösseren Ansätzen reinigte man durch Kugelrohrdestillation und Umkristallisieren des erstarrten Destillats aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan oder AcOEt/Hexan. Schmp.  $65^\circ$  ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan). IR (KBr): 3420s (OH); 1730s (Acetat-(C=O)); 1660s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s, 1230s (C–O). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (210,2): C 62,85, H 6,71; gef.: C 62,79, H 6,68.

1.2.2. Bestrahlung von **rac-1d**. 1.2.2.1. Präparativ. 1.2.2.1.1. Nach Methode A. Man vereinigte die Rohprodukte dreier Bestrahlungsansätze: 221 mg (1,05 mmol), 223 mg (1,06 mmol), 206 mg (0,98 mmol) **rac-1d** und 250 mg (2,23 mmol), 295 mg (2,63 mmol), 265 mg (2,38 mmol) DABCO, jeweils 800 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $1,3 \cdot 10^{-3}$ ); jeweils 45 min; 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:3:10: 173 mg (27%) (3Z,5E,12Z,14E)-6,15-Diacetoxyoctadeca-3,5,12,14-tetraen-9,18-diolid (= (5E,7Z,15E,17Z)-Diessigsäure-(10,20-dioxo-1,11-dioxatetra-5,7,15,17-tetraen-5,15-diol)ester; **3b**): Schmp.  $145^\circ$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)). NOE: Die Intensität von H–C(3) und H–C(5) erhöhte sich um 8% bzw. 13% (in umgekehrter Richtung jeweils um 4%), wenn in *dd* von H–C(2) eingestrahlt worden war. Sättigte man die Absorption von H–C(4), stieg die Intensität von H–C(3) um 13% (umgekehrt um 8%) und von H–C(7) um 4%. Molmasse ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$ : 420,5; gef.: 408 (Toluol). MS: 420 ( $M^+$ ). Anal. ber.: C 62,85, H 6,71; gef.: C 62,78, H 6,65.

1.2.2.1.2. in MeOH. Eine Lsg. von 506 mg (2,40 mmol) **rac-1d** in 800 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem MeOH wurde in einem Duran-Gefäss (s. Exper. 1.01) 50 min bestrahlt. Nach Entfernen des Lsgm. erhielt man 570 mg (98%) (3Z,5E)-6-Acetoxy-9-hydroxynona-3,5-diensäure-methylester (**2b**). Eine anal. Probe reinigte man durch präp. SC (Petrolether/AcOEt 3:1). IR (Film): 3450m (br., OH); 1735s (br., Ester-(C=O)); 1215s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (242,3): C 59,43, H 7,49; gef.: C 59,27, H 7,20.

1.2.2.2. Formalkinetische Analyse. 1.2.2.2.1. Zur Messung: s. [13]; Exper. 1.1.3.2.2.1. 1.2.2.2.2. Ergebnis. 1.2.2.2.2.1. In DABCO-haltigem  $\text{Et}_2\text{O}$ :  $7,2 \cdot 10^{-5}$  M an **rac-1d**,  $1,2 \cdot 10^{-4}$  an DABCO, 10/10, 365 nm, 92 min, 1,275 cm. Die nach 2, 8, 15, 26, 42, 67 und 92 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm (s. [3]; Abb. 9) war gegen Reaktionsende nicht mehr linear. Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lsg. zeigte vor (nach) der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 294 (235) nm.

1.2.2.2.2.2. In MeOH:  $6,5 \cdot 10^{-5}$  M, 10/10 mm, 365 nm, 62 min. Die nach 1, 5, 12, 22, 37 und 62 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isosbestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm (s. [3]; Abb. 8) war für 320 nm nicht linear. Die MeOH-Lsg. zeigte vor (nach) der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 300 (236) nm.

1.3. (RS)-6-Acetoxy-6-(4'-hydroxybutyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(4'-hydroxybutyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; **rac-1f**). 1.3.1. Herstellung. 1.3.1.1. Formylierung von 2-(4'-Hydroxybutyl)phenol (**10c**). Aus 33,7 g (0,20 mol) **10c** (s. Exper. 2.1.1) erhielt man (s. Exper. 1.1.1.1) 35,3 g (90%) im Kugelrohr (Badtemp.  $160^\circ/0,04$  Torr) destillierten Ameisensäure-[4-(2'-hydroxyphenyl)butyl]ester (**11c**): Schmp.  $34\text{--}37^\circ$ . UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  273 (2450). IR (Film): 3420s (OH); 1705s (br., Formiat-(C=O)); 1205s, 1175s (br., Formiat-(C=O)); 750s (*o*-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,68 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 2,64 (t, *J* = 7,1, 2 H–C(4)); 4,20 (t, *J* = 6,2, 2 H–C(1)); 5,53 (s, OH); 6,72 (d, *J* = 7,9, 1 arom. H); 6,84 (t, *J* = 7,4, 1 arom. H); 7,06 (m, 2 arom. H); 8,03 (s, HCOO). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194,2): C 68,02, H 7,27; gef.: C 67,86, H 7,14.

1.3.1.2. Wessely-Oxidation von **11c** nach Methode D: 115 g (0,26 mol) 85%  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 150 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 20 g (0,10 mol) **11c** in 35 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 200 g Kieselgel, Petrolether/AcOEt 1:1; Kugelrohrdestillation (Badtemp. bis  $200^\circ/0,05$  Torr); präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 2:1, Recycl.; anal.: i-Octan/AcOEt 10:4:3,  $\mu$ -Porasil, 254 und 313 nm); 2,8 g (11%) (RS)-6-Acetoxy-6-(4'-formyloxybutyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(4'-formyloxybutyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; **rac-1e**). IR (Film): 1740s, 1725s (Acetat- u. Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C=O)); 1170s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (252,3): C 61,90, H 6,39; gef.: C 61,69, H 6,14.

1.3.1.3. *Deformylierung von rac-1e*. Man überführte 5,06 g (20,0 mmol) *rac-1e* (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*; präp. HPLC: Petrolether/AcOEt 1:3) in 4,14 g (92%) *rac-1f*. Schmp. 60° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (Film): 3430s (br., OH); 1735s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (224,3): C 64,27, H 7,19; gef.: C 64,01, H 6,99.

1.3.2. *Bestrahlung von rac-1f*. 1.3.2.1. *Präparativ*. 1.3.2.1.1. *Nach Methode A*. Man vereinigte die Rohprodukte zweier Bestrahlungsansätze. 199 mg (0,89 mmol), 209 mg (0,93 mmol) *rac-1f* und 110 mg (0,98 mmol), 117 mg (1,04 mmol) DABCO; jeweils 800 ml Et<sub>2</sub>O (1,1·10<sup>-3</sup>); jeweils 20 min; 10 g Kieselgel, Hexan/AcOEt/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:3:10: 114 mg (28%) (3Z,5E,13Z,15E)-6,16-Diacetoxycosa-3,5,13,15-tetraen-10,20-diolid (= (6E,7Z,17E,19Z)-Diessigsäure-(11,22-dioxo-1,12-dioxadocosa-6,7,17,19-tetraen-6,17-diyl)ester; **3c**; s. *Fig. 2*): Schmp. 124–125° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1735s (Lacton-(C=O)); 1210s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>: 448,5; gef.: 438 (Toluol); MS: 448 (M<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 64,28, H 7,19; gef.: C 64,13, H 7,15.

*Röntgenstrukturanalyse von 3c* (s. *Fig. 1*): *a* = 8,383(2), *b* = 9,096(3), *c* = 9,489(1) Å, *α* = 111,53(1), *β* = 111,85(2), *γ* = 93,44(3)°; *V* = 608,3 Å<sup>3</sup>; triklin, *P*<sub>1</sub><sup>-</sup>, *Z* = 1; C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>; *ρ*<sub>ber</sub> = 1,225 g/cm<sup>3</sup> (22°); *Enraf-Nonius CAD4*-Diffraktometer; *MoKα*-Strahlung; Kugel bis 2*θ* = 47°; 1731 unabhängige Reflexe mit *I* > 0,2 *σ*; *R*(*F*) = 0,048; *R*<sub>w</sub> = 0,052; *SDP*-Programm-System. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen Nicht-H-Atomen s. *Tab. 1*.

Tab. 1. Bindungsabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von **3c** (s. *Fig. 1*)<sup>a)</sup>

| Bindungsabstände [Å] |          | Bindungswinkel [°] |          | Torsionswinkel [°]              |
|----------------------|----------|--------------------|----------|---------------------------------|
| O(1a)–C(1)           | 1,326(2) | O(1a)–C(1)–C(2)    | 111,6(1) | C(1)–O(1a)–C(10a)–C(9a) – 161,0 |
| C(1)–O(2)            | 1,200(1) | O(1a)–C(1)–O(2)    | 123,7(1) | O(2)–C(1)–O(1a)–C(10a) – 4,8    |
| C(1)–C(2)            | 1,497(2) | O(2)–C(1)–C(2)     | 124,8(1) | C(2)–C(1)–O(1a)–C(10a) 172,8    |
| C(2)–C(3)            | 1,499(2) | C(1)–C(2)–C(3)     | 110,3(1) | C(3)–C(2)–C(1)–O(1a) – 74,6     |
| C(3)–C(4)            | 1,329(2) | C(2)–C(3)–C(4)     | 124,9(1) | C(4)–C(3)–C(2)–C(1) – 89,9      |
| C(4)–C(5)            | 1,442(2) | C(3)–C(4)–C(5)     | 125,1(1) | C(5)–C(4)–C(3)–C(2) 1,6         |
| C(5)–C(6)            | 1,321(2) | C(4)–C(5)–C(6)     | 126,5(1) | C(6)–C(5)–C(4)–C(3) – 171,5     |
| C(6)–C(7)            | 1,500(2) | C(5)–C(6)–O(3)     | 116,0(1) | O(3)–C(6)–C(5)–C(4) – 173,4     |
| C(7)–C(8)            | 1,515(2) | C(5)–C(6)–C(7)     | 129,1(1) | C(7)–C(6)–C(5)–C(4) 4,0         |
| C(8)–C(9)            | 1,522(2) | C(6)–O(3)–C(11)    | 118,8(1) | C(8)–C(7)–C(6)–C(5) – 129,9     |
| C(9)–C(10)           | 1,497(2) | O(3)–C(6)–C(7)     | 114,9(1) | C(9)–C(8)–C(7)–C(6) 171,1       |
| C(10)–O(1)           | 1,463(2) | C(6)–C(7)–C(8)     | 113,1(1) | C(10)–C(9)–C(8)–C(7) – 72,1     |
| C(6)–O(3)            | 1,419(2) | C(7)–C(8)–C(9)     | 113,3(1) | O(1)–C(10)–C(9)–C(8) – 59,1     |
| O(3)–C(11)           | 1,347(2) | C(8)–C(9)–C(10)    | 113,8(1) | C(11)–O(3)–C(6)–C(5) – 110,0    |
| C(11)–O(4)           | 1,198(2) | C(9)–C(10)–O(1)    | 106,8(1) | C(7)–C(6)–O(3)–C(11) 72,1       |
| C(11)–C(12)          | 1,475(2) | C(10)–O(1)–C(1a)   | 117,4(1) | O(4)–C(11)–O(3)–C(6) 1,7        |
|                      |          | O(3)–C(11)–O(4)    | 122,2(1) | C(12)–C(11)–O(3)–C(6) – 178,0   |
|                      |          | O(3)–C(11)–C(12)   | 110,9(2) | O(3)–C(6)–C(7)–C(8) 47,6        |
|                      |          | O(4)–C(11)–C(12)   | 126,8(2) |                                 |

<sup>a)</sup> Die Zuordnung bezieht sich nur auf eine *seco*-Säure-Einheit.

Wählte man, unter den sonst gleichen Bedingungen statt 1,1 equiv. DABCO, 2,1 oder 2,6 equiv. DABCO bzw. 0,07 equiv. Pyridin, isolierte man **3c** zu 27,6, 28,5 bzw. 24,6%.

1.3.2.1.2. *In MeOH*. Man bestrahlte eine Lsg. von 443 mg (2,0 mmol) *rac-1f* in 800 ml MeOH (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.2.1.2*) 1 h. Nach Reinigung des Bestrahlungsrohprodukts durch präp. SC (Petrolether/AcOEt 3:1, 2mal. Entwickeln an 2 Platten) erhielt man 436 mg (85%) (3Z,5E)-6-Acetoxy-10-hydroxydeca-3,5-diensäure-methylester (**2c**). IR (Film): 3420m (br., OH); 1740s (br., Ester-(C=O)); 1215s (Ester-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (256,3): C 60,92, H 7,87; gef.: C 60,75, H 7,76.

1.3.2.2. *Formalkinetische Analyse in MeOH*. 1.3.2.2.1. *Zur Messung*: s. [13]; *Exper. 1.1.3.2.2.1*. 1.3.2.2.2. *Ergebnis*: 8,6·10<sup>-5</sup> M, 10/10 mm, 365 nm, 59,5 min, 1,275 cm. Die nach 1,5, 4,5, 9,5, 19,5, 39,5 und 59,5 min aufgenommenen Absorptionskurven schnitten sich in einem isosbestischen Punkt (266 nm), das zugehörige ED-Diagramm (s. [3]; Abb. 12) war linear. Die MeOH-Lsg. zeigte vor (nach) der Bestrahlung ein Maximum bei 300 (236) nm.

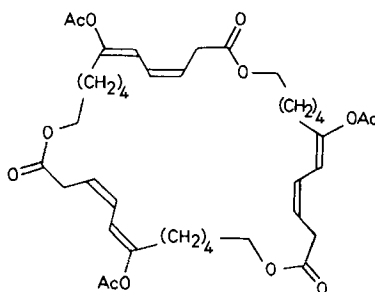
1.4. (RS)-6-Acetoxy-6-(5'-hydroxypentyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(5'-hydroxypentyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1h**). 1.4.1. Herstellung. 1.4.1.1. Formylierung von 2-(5'-Hydroxypentyl)-phenol (**10d**). Aus 35,4 g (0,20 mol) **10d** (s. Exper. 2.1.2) erhielt man (nach den Bedingungen von Exper. 1.1.1.1) 39 g (95%) im Kugelrohr (Badtemp. 176°/0,05 Torr) destillierten Ameisensäure-[5-(2'-hydroxyphenyl)pentyl]ester (**11d**). Eine anal. Probe erhielt man durch präp. SC (Petrolether/AcOEt 3:1). IR (Film): 3415s (OH); 1705s (br., Formiat-(C=O)); 1180s (Formiat-(C-O)); 750s (*o*-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,34–1,46, 1,57–1,73 (2 *m*, 2 H–C(2), 2 H–C(3), 2H–C(4)); 2,61 (*t*, *J* = 7,6, 2 H–C(5)); 4,15 (*t*, *J* = 6,7, 2 H–C(1)); 5,93 (*s*, OH); 6,74 (*dd*, *J* = 7,9, 1,1, arom. H); 6,80–6,86, 7,00–7,10 (*m*, 3 arom. H); 8,03 (*s*, HCOO). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208,3): C 69,21, H 7,74; gef.: C 68,94, H 7,56.

1.4.1.2. Wessely-Oxidation von **11d** nach Methode D: 176 g (0,34 mol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 100 ml CHCl<sub>3</sub>; 38,3 g (0,18 mol) **11d** in 250 ml CHCl<sub>3</sub>; 200 g Kieselgel, Petrolether/AcOEt 13:7 und 2mal. präp. HPLC (Petrolether/AcOEt 10:4,3, Recycl.; Benzol/AcOEt 10:2; anal.: i-Octan/AcOEt 10:4,3 bzw. Benzol/AcOEt 10:2, *μ*-Porasil, 254 und 313 nm); 7,0 g (14,6%) (RS)-6-Acetoxy-6-(5'-formyloxypentyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(5'-formyloxypentyl)-6-oxo-cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1g**). IR (Film): 1740s (Formiat-(C=O)); 1725s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C-O)); 1175s (Formiat-(C-O)). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (266,3): C 63,15, H 6,81; gef.: C 63,29, H 6,89.

1.4.1.3. Deformylierung von *rac*-**1g**. Man führte 3,0 g (11,3 mmol) *rac*-**1g** (nach den Bedingungen von Exper. 1.2.1.3; Säulenchromatographie an 60 g Kieselgel, Petrolether/AcOEt 2:3) in 2,6 g (97%) *rac*-**1h** über. IR (Film): 3450m (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C-O)). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238,3): C 65,53, H 7,61; gef.: C 65,30, H 7,57.

1.4.2. Bestrahlung von *rac*-**1h** nach Methode A. Man vereinigte die Rohprodukte dreier Bestrahlungsansätze: 200 mg (0,84 mmol), 214 mg (0,90 mmol), 222 mg (0,93 mmol) *rac*-**1h** und 513 mg (4,57 mmol), 586 mg (5,23 mmol), 531 mg (4,74 mmol) DABCO, jeweils 800 ml Et<sub>2</sub>O (1,1 · 10<sup>-3</sup>); jeweils 25 min; 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:3:10; 182 mg (28,5%) (3Z,5E,14Z,16E)-6,17-Diacetoxydocos-3,5,14,16-tetraen-11,22-diolid (= (4Z,6E,16Z,18E)-Diessigsäure-(2,14-dioxo-1,13-dioxacyclotetracos-4,6,16,18-tetraen-7,19-diyl)ester; **3d**) (HPLC: i-Octan/AcOEt 7:3, *μ*-Porasil, 254 nm); Schmp. 67° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (Film): 1755s, 1735s (Enolacetat- bzw. Lacton-(C=O)); 1215s (Ester-(C-O)). Molmasse ber. für C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>: 476,6; gef.: 466 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). MS: 476 (*M*<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 65,53, H 7,61; gef.: C 65,46, H 7,48.

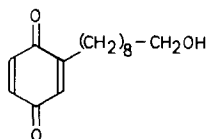
In einer 2. Fraktion (Säulenchromatographie) fielen 52 mg (8%) (3Z,5E,14Z,16E,25Z,27E)-6,17,28-Triacetoxyttriaconta-3,5,14,16,25,27-hexaen-11,22,33-triolid (= (4Z,6E,16Z,18E,28Z,30E)-Triessigsäure-(2,14,26-trioxo-1,13,25-trioxacyclohexatriaconta-4,6,16,18,28,30-hexaen-7,19,31-triyl)ester; **36**) an. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 236



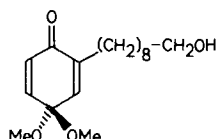
36

(57090). IR (Film): 1755s, 1735s (Enolacetat- bzw. Lacton-(C=O)); 1215s (Ester-(C-O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,33–1,67 (*m*, 2 H–C(8), 2 H–C(9), 2 H–C(10)); 2,16 (*s*, CH<sub>3</sub>COO); 2,39 (*t*, *J* = 7,1, 2 H–C(7)); 3,16 (*dd*, *J* = 7,4, 1,6, 2 H–C(2)); 4,08 (*t*, *J* = 6,4, 2 H–C(11)); 5,64 (*m*, H–C(3)); 6,00 (*d*, *J* = 11,8, H–C(5)); 6,21 (*m*, H–C(4)). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1,13–1,40 (*m*, 2 H–C(8), 2 H–C(9), 2 H–C(10)); 1,75 (*s*, CH<sub>3</sub>COO); 2,31 (*t*, *J* = 7,1, 2 H–C(7)); 2,99 (*dd*, *J* = 7,8, 1,2 H–C(2)); 3,93 (*t*, *J* = 6,2, 2 H–C(11)); 5,71 (*m*, H–C(3)); 6,15 (*m*, H–C(4), H–C(5)). Molmasse ber. für C<sub>39</sub>H<sub>54</sub>O<sub>12</sub>: 714,8; gef.: 702 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Anal. ber.: C 65,53, H 7,61; gef.: C 65,44, H 7,45.

1.5. (RS)-6-Acetoxy-6-(9'-hydroxynonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(9'-hydroxynonyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; **rac-10**). 1.5.1. Herstellung durch Wessely-Oxidation von **10h** nach Methode E: 9,31 g (18,1 mmol) 86% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 50 ml AcOEt/MeOH; 4,0 ml (32,2 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 3,05 g (12,9 mmol) **10h** (s. Exper. 2.1.6) in 25 ml AcOEt/MeOH; Phenol-Zugabe bei -20° (20 min), dann 15 min 0 bis 4°; FC (210 g Kieselgel; i-Hexan/AcOEt, 3:1 bis 1:1): 2,76 g hauptsächlich **rac-10**; präp. HPLC (1,80 g; i-Hexan/AcOEt 1:1; 4maliges Recycl.): 1,27 g (51%) **rac-10**. IR (Film): 3450m (br., OH); 1745s (Acetat-(C=O)); 1680s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1640w (C=C); 1245s (Acetat-(C-O)). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (294,4): C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,21, H 8,92.



37



38

Ausserdem erhielt man bei der FC 2 unpolare Produkte: 1. Fraktion: 0,13 g (4%) gelb gefärbtes 2-(9'-Hydroxynonyl)-1,4-benzoquinon (**37**). Schmp. 80° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 247,5 (15790). IR (KBr): 3300m (br., OH); 1655s (C=O); 1600w (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,65 (m, 2 H-C(2') bis 2 H-C(8'), OH); 2,42 (ψt, J ≈ 7,7, 2 H-C(1')); 3,64 (t, J = 6,5, 2 H-C(9')); 6,55, 6,69–6,78 (2m, H-C(3), H-C(5), H-C(6)). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (250,34): C 71,97, H 8,86; gef.: C 71,86, H 8,75.

2. Fraktion: 0,22 g (6%) 2-(9'-Hydroxynonyl)-4,4-dimethoxycyclohexa-2,5-dien-1-on (**38**), das durch semi-präp. HPLC (i-Hexan/AcOMe 10 + 4,33, Nucleosil 50-10, 254 nm und Refrakt.) weiter gereinigt wurde. UV (Hexan): λ<sub>max</sub> 217 (10190). IR (Film): 3440m (br., OH); 1680s (unges. 6Ring-Keton); 1645s (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,65 (m, 2 H-C(2') bis 2 H-C(8'), OH); 2,30 (ψt, J ≈ 7,7, 2 H-C(1')); 3,37 (s, 2 CH<sub>3</sub>O); 3,64 (t, J = 6,6, 2 H-C(9')); 6,27 (d, J = 10,3, H-C(5) des Rings); 6,54 (m, H-C(3) des Rings); 6,78 (dd, J = 10,3, 3,3, H-C(4) des Rings). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 25,62; 28,01; 28,89; 29,20; 29,20; 29,28; 29,38; 32,67 (t, C(2') bis C(9')); 50,31 (q, CH<sub>3</sub>O); 62,90 (t, C(1')); 93,08 (s, C(4) des Rings); 130,30 (d, C(6)); 137,79 (d, C(3)); 140,96 (s, C(2)); 142,59 (d, C(5)); 185,44 (s, C(1)). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (296,4): C 68,89, H 9,52; gef.: C 68,88, H 9,47.

1.5.2. Bestrahlung von **rac-10**. 1.5.2.1. Nach Methode B: 180 mg (0,61 mmol) **rac-10** und 185 mg (1,65 mmol) DABCO; 650 ml Toluol (0,9 · 10<sup>-3</sup>); 45 min; 15 g Kieselgel, 50 ml i-Hexan, dann 300 ml i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1, dann i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1; 1. Fraktion: 51 mg (28%) (3Z,5E)-6-Acetoxy-pentadeca-3,5-dien-15-olid (= (4Z,6E)-Essigsäure-(2-oxocyclohexadeca-4,6-dien-7-yl)ester, **5d**); Schmp. 54–55° (Pentan). IR (KBr): 1755s, 1735s (Enolacetat- bzw. Lacton-(C=O)); 1660w, 1615w (C=C). Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Signale von C(2) bis C(7) war über ihre Korrelation mit den zugeordneten <sup>1</sup>H-NMR-Signalen der direkt gebundenen Protonen möglich. Dazu wurden (bei Annahme jeweils gleicher <sup>1</sup>J(CH)-Kopplungskonstanten innerhalb der 3 olefin. CH- bzw. der 2 aliph. CH<sub>2</sub>-Fragmente) die reduzierten C,H-Kopplungen <sup>1</sup>J<sub>red</sub>(C,H) der Signale je eines 'off-resonance'-entkoppelten <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums in Beziehung zur 'off-resonance'-Entkopplungsfrequenz (ν<sub>off</sub>) gesetzt: <sup>1</sup>J<sub>red</sub>(C,H) ≈ <sup>1</sup>J(C,H) · Δν<sub>off</sub>. Die reduzierte Kopplung ist um so geringer, je näher die zugehörige <sup>1</sup>H-Resonanz bei der Entkopplerfrequenz liegt. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H-Signale erfolgte durch ein H,H-COSY-Spektrum [37] von **5d** bei -50° in CDCl<sub>3</sub> (s. [4]; Fig. 7), wobei eine Aufspaltung der bei RT. unstrukturierten Signale von 2 H-C(2) und 2 H-C(7) in jeweils 2 m festzustellen war. Molmasse ber. für C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>: 294,4; gef.: 291 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 294 (M<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,18, H 8,93.

2. Fraktion: 42 mg (23%) (3Z,5E,18Z,20E)-6,21-Diacetoxytriaconta-3,5,18,20-tetraen-15,30-diolid (= (4Z,6E,20Z,22E)-Diessigsäure-(2,18-dioxa-1,17-dioxacyclodotriaconta-4,6,20,22-tetraen-7,23-diol)ester; **3e**). Zur Ermittlung charakteristischer Daten wurde eine Probe an der 100fachen Menge Kieselgel (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1) chromatographiert; Schmp. 73–75° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1755s, 1740s (Enolacetat- bzw. Lacton-(C=O)); 1665w, 1610w (C=C). Molmasse ber. für C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>: 588,8; gef.: 561 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 589 (M<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,25, H 8,78.

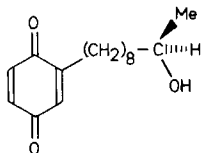
Höhere Gesamtausbeuten für Wessely-Oxidation und Photolaktonisierung erhält man, wenn man nur säulen-chromatographisch vorgereinigtes Dienon einsetzt: 19% statt 14% Monolid **5d**, 15% statt 12% Diolid **3e**.

1.5.2.2. Nach Methode A: 26% **5d**, 18% **3e**.

1.6. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[(9'RS)-9'-hydroxydecyl]-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[(9'RS)-9'-hydroxydecyl]-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; **rac-6a/rac-7a**). 1.6.1. Herstellung durch Wessely-Oxidation von **rac-12a** nach Methode E: 4,56 g (9,6 mmol) 93% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 45 ml AcOEt/

MeOH; 1,35 ml (11,0 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ; 1,84 g (7,35 mmol) (*rac*-**12a**) (s. *Exper.* 2.2.1) in 45 ml AcOEt/MeOH; 15 min bei 0°; 120 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 6:1; 1,92 g (84%) *rac*-**6a**/*rac*-**7a** von ca. 92% Reinheit (nach  $^1\text{H-NMR}$  und HPLC: i-Hexan/AcOEt 1:1, *Nucleosil* 50-10, Refraktom.). Durch präp. HPLC ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AcOEt}$  10:4,3; 1mal. Recycl.) von 348 mg erhielt man 226 mg (55%) reines *rac*-**6a**/*rac*-**7a**. IR (Film): 3450s (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1635m (C=C); 1240s (Acetat-(C-O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$  (308,4): C 70,10, H 9,15; gef.: C 70,27, H 9,22.

Daneben isolierte man 152 mg (6%) unpolares 2-[*(9'RS)*-9'-Hydroxydecyl]-1,4-benzochinon (*rac*-**39**): Schmp. 69–71° (AcOEt/Hexan). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  247,5 (15840). IR (KBr): 3380m (OH); 1650s (C=O); 1595m (C=C).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,18 (d,  $J = 6,2$ , 3H-C(10')), 1,30–1,60 (m, jeweils 2H-C(2') bis H-C(8')), OH; 2,41 (t,  $J = 7,6$ , 2H-C(1')); 3,8 (m, H-C(9')); 6,55–6,78 (m, H-C(3), H-C(5), H-C(6)). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (264,4): C 72,69, H 9,15; gef.: C 72,67, H 9,00.



39

1.6.2. *Bestrahlung von rac-6a/rac-7a nach Methode B*: 100 mg (0,32 mmol) *rac*-**6a**/*rac*-**7a**, 73 mg (0,65 mmol) DABCO; 350 ml Toluol ( $1,1 \cdot 10^{-3}$ ) 20 min; 50 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 6:1; 29 mg (29%) (3Z,5E,15RS)-6-Acetoxyhexadeca-3,5-dien-15-olid (= (4Z,6E,16RS)-Essigsäure-16-methyl-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac*-**8a**). IR (Film): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1720s (Lacton-(C=O)); 1660w, 1610w (C=C); 1240s (Acetat-(C-O)). Molmasse ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_4$ : 308,4; gef.: 304 ( $\text{CHCl}_3$ ). Anal. ber.: C 70,10, H 9,15; gef.: C 69,95 H 9,14. Weiter isolierte man 22 mg (22%) (3Z,5E,15RS,18Z,20E,30RS)- und (3Z,5E,15RS,18Z,20E,30SR)-6,21-Diacetoxodotriaconta-3,5,18,20-tetraen-15,30-diolid (= (4Z,6E,16RS,20Z,22E,32RS)- und (4Z,6E,16RS,20Z,22E,32SR)-Diessigsäure-(16,32-dimethyl-2,18-dioxo-1,17-dioxacyclodotriaconta-4,6,20,22-tetraen-7,23-diy)l)ester; *rac*-**3j** bzw. **4j**). Trennung der Diastereoisomeren aus mehreren Ansätzen gelang durch fraktionierte Kristallisation ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan) und anschließende semi-präp. HPLC (i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:3, *Nucleosil* 50-10, Refraktom. u. 254 nm).

*rac*-**3j** oder **4j**: Schmp. 101–102° ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1720s (Lacton-(C=O)); 1655m, 1605m (C=C); 1240s (Acetat-(C-O)). Molmasse ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_8$ : 616,8; gef.: 626 ( $\text{CHCl}_3$ ). Anal. ber.: C 70,10, H 9,15; gef.: C 70,57, H 9,13.

**4j** oder *rac*-**3j**: Schmp. 155° ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1660m, 1610m (C=C); 1260s (Acetat-(C-O)). Molmasse ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_8$ : 616,8; gef.: 635 ( $\text{CHCl}_3$ ). Anal. ber.: C 70,10, H 9,15; gef.: C 69,91, H 8,98.

Höhere Gesamtausbeuten für Wessely-Oxidation und Photolactonisierung erhält man, wenn man das nur säulenchromatographisch vorgereinigte Dien einsetzt: 23% statt 16% Monolid *rac*-**8a**, 18% statt 12% Diolidgemisch *rac*-**3j**/**4j**.

1.7. (6RS)- und (6RS)-6-Acetoxy-6-[*(9'RS)*-9'-hydroxydecyl]-4-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[*(9'RS)*-9'-hydroxydecyl]-3-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-**6b**/*rac*-**7b**).

1.7.1. *Herstellung durch Wessely-Oxidation von rac-12b nach Methode E*: 12,55 g (24,1 mmol) 85%  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 100 ml AcOEt/MeOH; 3,50 ml (28,5 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ; 5,00 g (18,9 mmol) *rac*-**12b** (s. *Exper.* 2.2.2.) in 20 ml AcOEt/MeOH; 20 min bei RT.; 130 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1; 3,61 g (59%) *rac*-**6b**/*rac*-**7b**. IR (Film): 3460m (br., OH); 1735s (Acetat-(C=O)); 1680s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1665m, 1570w (C=C); 1240s (Acetat-(C-O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (322,5): C 70,77, H 9,38; gef.: C 70,64, H 9,35.

1.7.2. *Bestrahlung von rac-6b/rac-7b*. 1.7.2.1. *Nach Methode B*: 181 mg (0,56 mmol) *rac*-**6b**/*rac*-**7b**, 126 mg (1,12 mmol) DABCO; 400 ml Toluol ( $1,4 \cdot 10^{-3}$ ); 15 min; 2mal. Ausschütteln mit ges. wässr. NaCl-Lsg.; 30 g Kieselgel Hexan/AcOEt 6:1; 134 mg (74%) (3Z,5E,15RS)-6-Acetoxy-4-methylhexadeca-3,5-dien-15-olid (= (4Z,6E,16RS)-Essigsäure-(5,16-dimethyl-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac*-**8b**). IR (Film): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1675m (C=C); 1205s (C-O). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (322,5): C 70,77, H 9,38; gef.: C 70,85, H 9,27.

1.7.2.2. *Unter verschiedenen Bedingungen*. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper.* 1.7.2.1. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**8b** angegeben: DABCO,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 63%; NMI, Toluol, 53%; DABCO,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 29%.

1.8. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[11'RS)-11'-hydroxydodecyl]-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-[1-[(11'RS)-11'-hydroxydodecyl]-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**6m/rac-7m**). 1.8.1. Herstellung durch Wessely Oxidation von *rac*-**121** nach Methode E: 22,25 g (43,2 mmol) 86% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 100 ml AcOEt/MeOH; 9,5 ml (77,1 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 8,59 g (30,9 mmol) *rac*-**121** (s. Exper. 2.2.8) in 50 ml AcOEt/MeOH; Phenol-Zugabe bei -20° (20 min), dann 20 min 0 bis 4°; 250 g Kieselgel (mit 50 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B Akt. III überschichtet), i-Hexan/AcOEt, 3:1 bis 1:1 : insgesamt 8,31 g (80%) hauptsächlich *rac*-**6m/rac-7m**; 2malige Kristallisation der Hauptfraktion (AcOEt/Hexan), nochmalige Chromatographie von Mutterlauge und Mischfraktionen und 3malige Kristallisation: 5,91 g (57%) *rac*-**6m/rac-7m**. Eine anal. Probe der nicht auftretbaren diastereoisomeren Dienone erhielt man durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:6,67, 5mal Recycl.) und Kristallisation von säulenchromatographisch vorgereinigtem Dienon. Schmp. 47–50° (AcOEt/Hexan). IR (Film): 3450m (br., OH); 1745s (Acetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1635w (C=C); 1245s (Acetat-(C–O)); Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (336,5): C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,44, H 9,49.

1.8.2. Bestrahlung von *rac*-**6m/rac-7m** nach Methode B: 246 mg (0,37 mmol) *rac*-**6m/rac-7m**, 160 mg (1,43 mmol) DABCO; 650 ml Toluol (10<sup>-3</sup>); 30 min; FC an 15 g Kieselgel, i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1. 1. Fraktion: 152 mg (62%) (3Z,5E,17RS)-6-Acetoxyoctadeca-3,5-dien-17-olid (= (4Z,6E,18RS)-Essigsäure-(18-methyl-2-oxo-1-oxacyclooctadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac*-**8c**): Schmp. 55–56° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1660w, 1610w (C=C); 1220s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>: 336,5; gef.: 328 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 336 (M<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,65, H 9,78.

Die Gesamtausbeute an *rac*-**8c** für Wessely-Oxidation und Photolactonisierung ist am grössten, wenn zur Bestrahlung nur säulenchromatographisch gereinigtes Dienon *rac*-**6m/rac-7m** eingesetzt wird: 44% statt 35% bezogen auf *rac*-**121**<sup>25</sup>.

2. Fraktion der FC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 2:1): 5 mg (2%; laut HPLC im Verhältnis 1:1) (3Z,5E,17RS,20Z,22E,34RS)- und (3Z,5E,17RS,20Z,22E,34SR)-6,23-Diacetoxyhexatriaconta-3,5,20,22-tetraen-17,34-diolid (= (4Z,6E,18RS,22Z,24E,36RS)- und (4Z,6E,18RS,22Z,24E,36SR)-Diessigsäure-(18,36-dimethyl-2,20-dioxo-1,19-dioxacyclohexatriaconta-4,6,22,24-tetraen-7,25-diyl)ester; *rac*-**31** bzw. **41**). Zur Trennung und Charakterisierung der diastereoisomeren Diolide wurden die entsprechenden Fraktionen mehrerer Ansätze gesammelt und die Diolide (232 mg) durch semi-präp. HPLC (i-Hexan/BuOAc/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:2:12), Nucleosil 50-10, ca. 10 mg pro Einspritzung, 254 nm und Refraktometer) aufgetrennt: 79 mg des unpolaren Isomeren *rac*-**31** 43 mg einer Mischfraktion und 66 mg des polaren Isomeren **41**<sup>26</sup>.

*rac*-**31**: Schmp. 89–90,5° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1655w, 1605w (C=C), 1210s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>8</sub>: 673,0; gef.: 690 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,27, H 9,58.

**41**: Schmp.: 95–96° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan). IR (KBr): 1765s, 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)), 1660w, 1655w, 1610w (C=C); 1210s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>8</sub>: 673,0; gef.: 685 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,32, H 9,70.

1.9. (RS)-6-Acetoxy-6-(6'-hydroxyhexyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(6'-hydroxyhexyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1j**). 1.9.1. Herstellung. 1.9.1.1. Formylierung von **10e**. Aus 18 g (86 mmol) **10e** (s. Exper. 2.1.3) fielen (s. Exper. 1.1.1.1) 20,2 g Rohprodukt an, das man mit Hexan/AcOEt 4:1 an 400 g Kieselgel chromatographierte: 19,2 g (94%) Ameisensäure-[6-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)hexyl]ester (**11e**). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1660), 272 (1730). IR (Film): 3500m (OH); 1710s (Formiat-(C=O)); 1595w (arom. C=C); 1185s (Formiat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,38–1,43 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 1,56–1,67 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(5)); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,60 (pt, J = 7,5, 7,9, 2 H–C(6)); 4,16 (dt, J = 6,7, 0,6, 2 H–C(1)); 4,60 (s, OH); 6,76 (pt, J = 7,4, H–C(5')); 6,95–6,99 (m, H–C(4'), H–C(6')); 8,05 (s, HCOO). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (236,3): C 71,16, H 8,53; gef.: C 71,11, H 8,40.

1.9.1.2. Wessely-Oxidation von **11e** nach Methode D: 17,50 g (39,5 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 60 ml CHCl<sub>3</sub>; 5,30 g (22,4 mmol) **11e** in 15 ml CHCl<sub>3</sub>; 170 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 3:1; Trennung der konstitutionsisomeren Dienone durch präp. HPLC (Benzol/AcOEt) 10:1, 4mal Recycl.): 1,97 g (30%) nach HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:3, Nucleosil 50-10, Refraktom. und 254 nm) reines (RS)-6-Acetoxy-6-(6'-formyloxyhexyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(6'-formyloxyhexyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1i**). IR (Film): 1735s (Acetat-(C=O)); 1720s (Formiat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C–O)); 1180s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (294,4): C 65,29, H 7,53; gef.: C 64,99, H 7,53.

<sup>25</sup>) Erhöhte man die Dienon-Konzentration auf 6,7 · 10<sup>-3</sup>M, erhielt man 55% Monolid *rac*-**8c** und 9% Diolid-Gemisch.

<sup>26</sup>) Die Zuordnung der relativen Konfiguration von *rac*-**31** und **41** geschah durch Retentionszeitenvergleich (HPLC) mit authentischem *ent*-**31** [40].

Durch nochmalige präp. HPLC (s.o.) der Vorfraktion erhielt man 2,67 g (40%) (*RS*)-6-Acetoxy-2-(6'-formyloxyhexyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[5-(6'-formyloxyhexyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-14a). IR (Film): 1735s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C=O)); 1165s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (294,4): C 65,29, H 7,53; gef.: C 65,08, H 7,45.

1.9.1.3. *Deformylierung von rac-1i*. Man löste 1,79 g (6,08 mmol) *rac-1i* und 116 mg (0,61 mmol) TsOH · H<sub>2</sub>O in 70 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeOH und erhitzte unter Rückfluss. Nach 1,5 h (Reaktionsende durch DC, i-Hexan/AcOEt 2:1, bestimmt) fügte man eine Spatelspitze NaHCO<sub>3</sub> zu, zog MeOH i.V. ab und nahm den Rückstand in AcOEt auf. Die org. Lsg. wurde nacheinander mit ges. wässr. Lsg. von NaHCO<sub>3</sub> und NaCl gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), eingedampft und an 60 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 2:1): 1,40 g (86%) *rac-1j*. IR (Film): 3440m (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (266,3): C 67,64, H 8,33; gef.: C 67,45, H 8,25.

1.9.2. *Bestrahlung von rac-1j*. 1.9.2.1. *Nach Methode B<sup>27)</sup>*: 208 mg (0,78 mmol) *rac-1j* und 96 mg (0,86 mmol) DABCO, 780 ml Toluol (10<sup>-3</sup>); 28 min; 12 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1 : 11 mg (5%) (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2-methyldodeca-3,5-dien-12-olid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*)-Essigsäure-(3-methyl-2-oxo-1-oxacyclotrideca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac-5a*), dann mit Hexan/AcOEt 10:1, 50 mg (24%) (2*RS*,3*Z*,5*E*,14*RS*,15*Z*,17*E*)- und (2*SR*,3*Z*,5*E*,14*RS*,15*Z*,17*E*)-6,18-Diacetoxy-2,14-dimethyltetracos-3,5,15,17-tetraen-12,24-diolid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*,16*RS*,17*Z*,19*E*)- und (3*SR*,4*Z*,6*E*,16*RS*,17*Z*,19*E*)-Diessigsäure-(3,16-dimethyl-2,15-dioxo-1,14-dioxacyclohexacos-4,6,17,19-tetraen-7,20-diyl)ester; *rac-3f* bzw. *4f*).

*rac-5a*: Schmp. 91–93° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1740s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1220s (Acetat-(C=O)); Molmasse ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>: 266,3; gef.: 263 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 266 (*M*<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 67,64, H 8,33; gef.: C 67,63, H 8,26.

*rac-3f/4f*: Schmp. 127–134° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan; nach HPLC, i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:6,7, Nucleosil 50–10, Refraktom., Diastereoisomerengemisch 1:1). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1660m, 1610m (C=C). Molmasse ber. für C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>8</sub>: 532,7; gef.: 518 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 67,64, H 8,33; gef.: C 67,56, H 8,29.

1.9.2.2. *In EtOH*. Das über 60 g Kieselgel mit Hexan/AcOEt 1:1 chromatographierte Bestrahlungsrohprodukt aus 533 mg (2 mmol) *rac-1j* in 80 ml H<sub>2</sub>O-freiem EtOH (Bestrahlungsbedingungen. s. *Exper. 1.2.2.1.2*) lieferte 518 mg (83%) (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-12-hydroxy-2-methyldodeca-3,5-diensäure-ethylester (*rac-2d*). IR (Film): 3420m (br., OH); 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1735s (Ester-(C=O)); 1665m, 1610m (C=C); 1215s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (312,2): C 65,34, H 9,03; gef.: C 65,32, H 8,82.

1.10. (*RS*)-6-Acetoxy-6-(7'-hydroxyheptyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[1-(7'-hydroxyheptyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1l*). 1.10.1. *Herstellung*. 1.10.1.1. *Formylierung von 10f*. Aus 6,4 g (28,8 mmol) *10f* (s. *Exper. 2.1.4*) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper. 1.1.1.1*) 6,85 g (95%) im Kugelrohr (Badtemp. 210°/0,1 Torr) destillierten Ameisensäure-[7-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)-heptyl]ester (*11f*): Schmp. 30–32°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 278 (1640), 273 (1710). IR (Film): 3500m (br., OH); 1725s (Formiat-(C=O)); 1170s (Formiat-(C=O)); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,35–1,45 (m, 2 H-C(3) bis 2 H-C(5)); 1,56–1,71 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(6)); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,59 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(7)); 4,16 (dt, *J* = 6,7, 0,6, 2 H-C(1)); 4,63 (s, OH); 6,77 (ψt, *J* ≈ 7,4, H-C(5')); 6,97 (d, *J* = 7,5, H-C(4'), H-C(6')); 8,05 (s, HCOO). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (250,4): C 71,97, H 8,86; gef.: C 71,85, H 8,80.

1.10.1.2. *Wessely-Oxidation von 11f nach Methode D*: 21,90 g (42,0 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 80 ml CHCl<sub>3</sub>; 6,60 g (26,4 mmol) *11f* in 30 ml CHCl<sub>3</sub>; 140 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 2:1; Trennung der Konstitutionsisomeren durch präp. HPLC (Benzol/AcOEt 10:0,7, 4mal Recycl.): 2,52 g (31%) (*RS*)-6-Acetoxy-6-(7'-formyloxyheptyl)-

<sup>27)</sup> Aus den polaren Anteilen des Bestrahlungsprodukts isolierte man durch Chromatographie (i-Hexan/AcOEt 1:2) und präp. HPLC (Hexan/AcOEt 1:1, 2mal Recycl.) 5,5% eines nicht analysenreinen Produkts, bei dem es sich vermutlich um die isomeren 6,18,30-Triacetoxy-2,14,26-trimethylhexatriaconta-3,5,15,17,27,29-hexaen-12,24,36-trioliide handelte. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 239 (19440). IR (Film): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1720s (Lacton-(C=O)); 1665m, 1610m (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,22 (d, *J* = 6,8; CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,22–1,71 (m, jeweils 2 H-C(8) bis H-C(11)); 2,18 (s, CH<sub>3</sub>COO); 2,19–2,30, 2,39–2,50 (2 m, 2 H-C(7)); 3,5 (m, H-C(2)); 3,9, 4,2 (2 m, 2 H-C(12)); 5,32 (ψt, *J* = 9,8, H-C(3)); 6,01–6,14 (m, H-C(4), H-C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 16,95 (q, CH<sub>3</sub>-C(2)); 21,50 (q, CH<sub>3</sub>COO); 23,05, 25,95, 27,48, 27,87, 29,21 (5 t, C(7) bis C(11)); 38,74 (d, C(2)); 63,55 (t, C(12)); 113,43 (d, C(5)); 124,76 (d, C(4)); 131,52 (d, C(3)); 154,03 (s, C(6)); 169,56 (s, CH<sub>3</sub>COO); 175,03 (s, C(1)). Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bezieht sich jeweils auf eine *seco*-Säure-Einheit.



*2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on* (= (RS)-Essigsäure-[1-(7'-formyloxyheptyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1k*). IR (Film): 1725s (br., Acetat- und Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton). Anal. ber. für  $C_{17}H_{24}O_5$  (308,3): C 66,21, H 7,84; gef.: C 66,32, H 7,75. In einer Vorfraktion fand man 3,01 g (37%) (RS)-6-Acetoxy-2-(7'-formyloxyheptyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[5-(7'-formyloxyheptyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-14b*). IR (Film): 1725s (br., Acetat- und Formiat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C–O)); 1170s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{17}H_{24}O_5$  (308,3): C 66,21, H 7,84; gef.: C 66,34, H 7,71.

1.10.1.3. *Deformylierung von rac-1k*. Man überführte 2,40 g (7,8 mmol) *rac-1k* (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*; Säulenchromatographie an 45 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1) in 2,1 g (96%) *rac-1l*. IR (Film): 3450m (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{16}H_{24}O_4$  (280,4): C 68,55, H 8,63; gef.: C 68,38, H 8,53.

1.10.2. *Bestrahlung von rac-1l*. 1.10.2.1. *Nach Methode A*: 183 mg (0,65 mmol) *rac-1l*, 80,5 mg (0,72 mmol) DABCO, 650 ml  $Et_2O$  ( $10^{-3}$ ); 35 min; 10 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1 bis 10:1: 14 mg (7,5%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methyltrideca-3,5-dien-13-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-(3-methyl-1-oxacyclotetradeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac-5b*): Schmp. 81–82° ( $Et_2O$ /Pentan). IR (KBr): 1745s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1225s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für  $C_{16}H_{24}O_4$ : 280,4; gef.: 274 ( $CHCl_3$ ). Anal. ber.: C 68,55, H 8,63; gef.: C 68,48, H 8,52.

In einer 2. Fraktion erhielt man 32 mg (17%) (2RS,3Z,5E,15RS,16Z,18E)- und (2RS,3Z,5E,15SR,16Z,18E)-6,19-Diacetoxy-2,15-dimethylhexacos-3,5,16,18-tetraen-13,26-diolid (= (3RS,4Z,6E,17RS,18Z,20E)- und (3RS,4Z,6E,17SR,18Z,20E)-Diessigsäure-(3,17-dimethyl-2,16-dioxo-1,15-dioxacyclooctacos-4,6,18,20-tetraen-7,21-diyl)ester; *rac-3g* bzw. *4g*): Schmp. 104–114° ( $CH_2Cl_2$ /Pentan; nach HPLC, i-Hexan/AcOEt 10:2, *Nucleosil 50–10*, Refraktom., Diastereoisomerengemisch 55:45). IR (KBr): 1760s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1660m, 1610m (C=C); 1215s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für  $C_{32}H_{48}O_8$ : 560,7; gef.: 546 ( $CHCl_3$ ). Anal. ber.: C 68,55, H 8,63; gef.: C 68,43, H 8,50.

1.10.2.2. *Nach Methode B*: 145 mg (0,52 mmol) *rac-1l*, 64 mg (0,57 mmol) DABCO, 520 ml Toluol ( $10^{-3}$ ) ergaben 18 mg (12%) *rac-5b* und 28 mg (19,5%) *rac-3g/4g*.

1.11. (RS)-6-Acetoxy-6-(8'-hydroxyoctyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(8'-hydroxyoctyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1n*). 1.11.1. *Herstellung*. 1.11.1.1. *Formylierung von 10g*. Aus 7,80 g (33 mmol) **10g** (s. *Exper. 2.1.5*) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper. 1.1.1.1*; Chromatographie an 200 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1) 8,30 g (95%) Ameisensäure-[8-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)-octyl]ester (**11g**): Schmp. 32–34°. UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  276 (1640), 272 (1870). IR (Film): 3500m (OH); 1720s (br., Formiat-(C=O)); 1595m (arom. C=C); 1185s (Formiat-(C–O));  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,3 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(6)); 1,58–1,68 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(7)); 2,25 (s,  $CH_3$ –C(3')); 2,58 (t,  $J = 7,6$ , 2 H–C(8)); 4,15 (t,  $J = 6,7$ , 2 H–C(1)); 4,66 (s, OH); 6,76 ( $\psi$ ,  $J = 7,4$ , H–C(5')); 6,97 (br. d,  $J = 7,4$ , H–C(4'), H–C(6')); 8,05 (s, HCOO). Anal. ber. für  $C_{16}H_{24}O_3$  (264,4): C 72,69, H 9,15; gef.: C 72,61, H 9,04.

1.11.1.2. *Wessely-Oxidation von 11g nach Methode D*: 23,5 g (45 mmol) 85%  $Pb(OAc)_4$  in 80 ml  $CHCl_3$ ; 8,30 g (31,0 mmol) **11g** in 30 ml  $CHCl_3$ ; 150 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 2:1; Trennung der Konstitutionsisomeren durch präp. HPLC (Vortrennung: Benzol/AcOEt 20:1, Recycl.; Haupttrennung: Hexan/ $Et_2O$  10:4,3, 3mal Recycl.): 3,28 g (34%) polareres (RS)-6-Acetoxy-6-(8'-formyloxyoctyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(8'-formyloxyoctyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1m*) und 3,95 g (39%) unpolareres (RS)-6-Acetoxy-2-(8'-formyloxyoctyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[5-(8'-formyloxyoctyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-14c*).

*rac-1m*: IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1665s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C–O)); 1175s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{18}H_{26}O_5$  (322,4): C 67,05, H 8,13; gef.: C 66,76, H 8,10.

*rac-14c*: IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)); 1170s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{18}H_{26}O_5$  (322,4): C 67,05, H 8,13; gef.: C 66,81, H 7,94.

1.11.1.3. *Thermische Isomerisierung von rac-14c zu rac-1m*. Eine Lsg. von 500 mg *rac-14c* in 30 ml  $H_2O$ -freiem Xylol (Isomerengemisch, über Na getrocknet und destilliert) brachte man zum Rückfluss. Nach 26 h (HPLC-Kontrolle: i-Hexan/ $Et_2O$  10:4,3, *Nucleosil 50–10*, Refraktom.) betrug das Verhältnis von *rac-14c/rac-1m* 65:35; daneben traten (phenolische) Nebenprodukte auf.

1.11.1.4. *Deformylierung von rac-1m*. Man führte 750 mg (2,3 mmol) *rac-1m* (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*; Säulenchromatographie an 40 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) in 642 mg (94%) *rac-1n* über. IR (Film): 3440m (OH); 1740s (Enolacetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{17}H_{26}O_4$  (294,4): C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,53, H 8,77.

1.11.2. *Bestrahlung von rac-1n*. 1.11.2.1. *Nach Methode B mit NMI*: 220 mg (0,75 mmol) *rac-1n*, 67,5 mg (0,82 mmol) NMI; 750 ml Toluol ( $10^{-3}$ ); 35 min; 12 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1 bis 10:1: 35 mg (16%)

(2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methyltetradeca-3,5-dien-14-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-3-methyl-1-oxacyclo-pentadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac*-5c) und 38 mg (17%) (2RS,3Z,5E,16RS,17Z,19E)- und (2RS,3Z,5E,16SR,17Z,19E)-6,20-Diacetoxy-2,16-dimethyloctacos-3,5,17,19-tetraen-14,28-diolid (= (3RS,4Z,6E,18RS,19Z,21E)- und (3RS,4Z,6E,18SR,19Z,21E)-Diessigsäure-(3,18-dimethyl-2,17-dioxo-1,16-dioxacyclotriaconta-4,6,19,21-tetraen-7,22-diy)l)ester; *rac*-3b bzw. 4h).

*rac*-5c: Schmp. 89–92° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1220s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>: 294,4; gef.: 298 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,23, H 8,92.

*rac*-3b/4h: Schmp. 126–133° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan; nach HPLC: i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:3, Nucleosil 50–10, Refraktom., Diastereoisomerengemisch 1:1). IR (KBr): 1755s (Acetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1210s (C–O). Molmasse ber. für C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>: 588,8; gef.: 578 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 69,36, H 8,90; gef.: C 69,27, H 8,92.

1.11.2.2. Nach Methode B mit DABCO: 200 mg (0,68 mmol) *rac*-1n, 84 mg (0,75 mmol) DABCO, 680 ml Toluol (10<sup>–3</sup>) ergaben 38 mg (19%) *rac*-5c und 36,5 mg (18%) *rac*-3b/4h.

1.11.2.3. Nach Methode A: 189 mg (0,60 mmol) *rac*-1n, 79 mg (0,70 mmol) DABCO, 640 ml Et<sub>2</sub>O (10<sup>–3</sup>) ergaben 13 mg (7%) *rac*-5c und 28 mg (15%) *rac*-3b/4h.

1.12. (RS)-6-Acetoxy-6-(9'-hydroxynonyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(9'-hydroxynonyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-1q). 1.12.1. Herstellung. 1.12.1.1. Formylierung von 10i. Aus 2,30 g (9,2 mmol) 10i (s. Exper. 2.1.7) erhielt man (analog zu Exper. 1.1.1.1) 2,45 g (96%) in Kugelrohr (Badtemp. 180–190°/0,06 Torr) destillierten Ameisensäure-[9-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)nonyl]ester (11h): Schmp. 35–36° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1660), 273 (1710). IR (Film): 3520s (br., OH); 1725s, 1710s (Formiat-(C=O)); 1595m (arom. C=C); 1185s (Formiat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,42 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7)); 1,55–1,70 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(8)); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,58 (t, J = 7,7, 2 H–C(9)); 4,16 (dt, J = 6,7, 0,7, 2 H–C(1)); 4,71 (s, OH); 6,77 (t, J = 7,5, H–C(5')); 6,97 (d, J = 7,5, H–C(4'), H–C(6')); 8,05 (s, HCOO). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (278,4): C 73,34, H 9,42; gef.: C 73,53, H 9,49.

1.12.1.2. Wessely-Oxidation von 11h nach Methode D: 10 g (19 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> und 10 ml CHCl<sub>3</sub>; 3,50 g (12,6 mmol) 11h in 20 ml CHCl<sub>3</sub>; 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1; Trennung der Konstitutionsisomeren durch präp. HPLC (Benzol/AcOEt 20:1, Recycl.; anal.: i-Octan/Et<sub>2</sub>O 10:3, μ-Porasil, Refraktom. und 254 nm): 1,29 g (31%) polareres (RS)-6-Acetoxy-6-(9'-formyloxynonyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(9'-formyloxynonyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-1p) und 1,30 g (31%) unpolareres (RS)-6-Acetoxy-2-(9'-formyloxynonyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[5-(9'-formyloxynonyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-14d).

*rac*-1p: IR (Film): 1740s, 1725s (Enolacetat- und Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (336,4): C 67,83, H 8,39; gef.: C 67,69, H 8,57.

*rac*-14d: Schmp. 40–42° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (Film): 1740s, 1725s (Enolacetat- und Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> (336,4): C 67,83, H 8,39; gef.: C 67,79, H 8,45.

1.12.1.3. Deformylierung von *rac*-1p. Man führte 840 mg (2,50 mmol) *rac*-1p (analog zu Exper. 1.2.1.3; Säulenchromatographie an 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1) in 732 mg (95%) *rac*-1q über. IR (Film): 3460s (br., OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> (308,4): C 70,10, H 9,15; gef.: C 70,01, H 9,14.

1.12.2. Bestrahlung von *rac*-1q. 1.12.2.1. Nach Methode A. Man vereinigte die Rohprodukte aus zwei Bestrahlungsansätzen: jeweils 290 mg (0,94 mmol) *rac*-1q, 157 mg (1,40 mmol) bzw. 153 mg (1,37 mmol) DABCO, jeweils 900 ml Et<sub>2</sub>O (10<sup>–3</sup>); 40 min; 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 8:1 : 174 mg (30%)<sup>28)</sup> (RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methyl-pentadeca-3,5-dien-15-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-(3-methyl-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac*-5e; s. Fig.3): Schmp. 73–74° (Pentan). IR (KBr): 1750s, 1730s (Enolacetat- und Lacton-(C=O)); 1660w, 1610w (C=C). Molmasse ber. für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>: 308,4; gef.: 302 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). MS: 308 (M<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 70,10, H 9,15; gef.: C 70,14, H 9,14.

Zur Korrelation der <sup>13</sup>C-Resonanzen von C(3), C(4) oder C(5) bei *rac*-5e mit den <sup>1</sup>H-Resonanzen von H–C(3), H–C(4) oder H–C(5): Strahlte man mit geringer <sup>1</sup>H-Entkopplerleistung im H-Spektrum je einmal bei höherem bzw. tieferem Feld neben den olefinischen Protonen-Signalen ein und bestimmte die Veränderungen der (C,H)-Kopplungen im <sup>13</sup>C-Spektrum, so gelang es, über die eindeutig zugeordneten <sup>1</sup>H-Resonanzen die fraglichen <sup>13</sup>C-Resonanzen festzulegen (s. Exper. 1.5.2 sowie [1]; Fig. 13). Zur Röntgenstrukturanalyse von *rac*-5e<sup>29)</sup> (s.

<sup>28)</sup> Im Mittel von mehreren Ansätzen unter diesen Reaktionsbedingungen betrug die Ausbeute 34%.

<sup>29)</sup> Die Röntgenstrukturanalyse verdanken wir Herrn Dr. E. F. Paulus, Hoechst AG.

Fig. 4):  $a = 5,412(1)$ ,  $b = 17,300(4)$ ,  $c = 18,693(2)$  Å;  $\beta = 92,02(1)^\circ$ ;  $V = 1749,1$  Å<sup>3</sup> ( $-100^\circ$ ); monoklin;  $P2_1/n$ ;  $Z = 4$ ;  $C_{18}H_{28}O_4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1,171$  ( $-100^\circ$ ),  $\rho_{\text{exp}} = 1,14$  ( $20^\circ$ ) g/cm<sup>3</sup>;  $R3$ -Diffraktometer (Nicolet);  $2\theta/\theta$ -Scan;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $-100^\circ$ ;  $3163(F > \sigma(F))$  von 4230 unabhängigen Reflexen ( $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ );  $R_w = 0,051$  ( $w = 1/\sigma^2(F)$ ); SHELXTL [41]. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen Nicht-H-Atomen s. Tab. 2.

Tab. 2. Bindungsabstände [Å], Bindungswinkel [ $^\circ$ ] und Torsionswinkel [ $^\circ$ ] von rac-5e (s. Fig. 4)

| Bindungsabstände [Å] |          | Bindungswinkel [ $^\circ$ ] |          | Torsionswinkel [ $^\circ$ ] |            |
|----------------------|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|------------|
| O(1)–C(1)            | 1,333(4) | O(1)–C(1)–O(2)              | 125,0(3) | O(1)–C(1)–C(2)–C(3)         | 83,1(3)    |
| O(1)–C(15)           | 1,482(4) | O(1)–C(1)–C(2)              | 109,8(3) | O(1)–C(1)–C(2)–C(16)        | – 154,5(3) |
| O(2)–C(1)            | 1,196(4) | O(1)–C(15)–C(14)            | 106,8(2) | O(2)–C(1)–C(2)–C(3)         | – 94,3(4)  |
| O(3)–C(6)            | 1,402(4) | O(2)–C(1)–C(2)              | 125,1(3) | O(2)–C(1)–C(2)–C(16)        | 28,0(5)    |
| O(3)–C(17)           | 1,390(3) | O(3)–C(6)–C(5)              | 115,3(3) | O(3)–C(6)–C(7)–C(8)         | 50,7(3)    |
| O(4)–C(17)           | 1,183(4) | O(3)–C(6)–C(7)              | 114,5(2) | C(1)–O(1)–C(15)–C(14)       | 148,0(3)   |
| C(1)–C(2)            | 1,524(4) | O(3)–C(17)–O(4)             | 122,0(3) | C(1)–C(2)–C(3)–C(4)         | – 107,7(3) |
| C(2)–C(3)            | 1,500(4) | O(3)–C(17)–C(18)            | 109,2(3) | C(2)–C(3)–C(4)–C(5)         | – 3,5(5)   |
| C(2)–C(16)           | 1,526(5) | O(4)–C(17)–C(18)            | 128,8(3) | C(3)–C(4)–C(5)–C(6)         | 178,2(3)   |
| C(3)–C(4)            | 1,336(4) | C(1)–O(1)–C(15)             | 116,6(2) | C(4)–C(5)–C(6)–O(3)         | – 179,6(3) |
| C(4)–C(5)            | 1,444(4) | C(1)–C(2)–C(3)              | 107,1(2) | C(4)–C(5)–C(6)–C(7)         | – 7,5(5)   |
| C(5)–C(6)            | 1,336(4) | C(1)–C(2)–C(16)             | 111,1(3) | C(5)–C(6)–C(7)–C(8)         | – 121,5(3) |
| C(6)–C(7)            | 1,491(4) | C(2)–C(3)–C(4)              | 127,7(3) | C(6)–O(3)–C(17)–O(4)        | – 5,2(4)   |
| C(7)–C(8)            | 1,519(4) | C(3)–C(2)–C(16)             | 111,8(3) | C(6)–O(3)–C(17)–C(18)       | 174,1(2)   |
| C(8)–C(9)            | 1,539(4) | C(3)–C(4)–C(5)              | 126,0(3) | C(6)–C(7)–C(8)–C(9)         | 58,8(3)    |
| C(9)–C(10)           | 1,514(5) | C(4)–C(5)–C(6)              | 126,0(3) | C(7)–C(8)–C(9)–C(10)        | 62,5(3)    |
| C(10)–C(11)          | 1,552(5) | C(5)–C(6)–C(7)              | 129,8(3) | C(8)–C(9)–C(10)–C(11)       | 169,6(3)   |
| C(11)–C(12)          | 1,515(5) | C(6)–O(3)–C(17)             | 117,7(2) | C(9)–C(10)–C(11)–C(12)      | 58,6(4)    |
| C(12)–C(13)          | 1,536(5) | C(6)–C(7)–C(8)              | 113,6(3) | C(10)–C(11)–C(12)–C(13)     | 61,7(4)    |
| C(13)–C(14)          | 1,531(5) | C(7)–C(8)–C(9)              | 114,8(2) | C(11)–C(12)–C(13)–C(14)     | 174,1(3)   |
| C(14)–C(15)          | 1,513(5) | C(8)–C(9)–C(10)             | 112,9(3) | C(12)–C(13)–C(14)–C(15)     | – 177,4(3) |
| C(17)–C(18)          | 1,475(4) | C(9)–C(10)–C(11)            | 113,0(3) | C(13)–C(14)–C(15)–O(1)      | – 57,0(3)  |
|                      |          | C(10)–C(11)–C(12)           | 114,5(3) | C(15)–O(1)–C(1)–O(2)        | 7,2(5)     |
|                      |          | C(11)–C(12)–C(13)           | 113,5(3) | C(15)–O(1)–C(1)–C(2)        | – 170,3(2) |
|                      |          | C(12)–C(13)–C(14)           | 112,6(3) | C(16)–C(2)–C(3)–C(4)        | 130,4(3)   |
|                      |          | C(13)–C(14)–C(15)           | 113,5(3) | C(17)–O(3)–C(6)–C(5)        | – 109,0(3) |
|                      |          |                             |          | C(17)–O(3)–C(6)–C(7)        | 77,7(3)    |

In einer 2. (Chromatographie-) Fraktion lagen 36 mg (6%) (2RS,3Z,5E,17RS,18Z,20E)- und (2RS,3Z,5E,17SR,18Z,20E)-6,21-Diacetoxy-2,17-dimethyltriaconta-3,5,18,20-tetraen-15,30-diolid (= (3RS,4Z,6E,19RS,20Z,22E)- und (3RS,4Z,6E,19SR,20Z,22E)-Diessigsäure-(3,19-dimethyl-2,18-dioxo-1,17-dioxacyclo-ditriaconta-4,6,20,22-tetraen-7,23-diyl)ester; rac-3i bzw. 4i). (1:1) vor. Die Diastereoisomeren trennte man durch semipräp. HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 7:3, Nucleosil 50–10, Refraktom. und 254 nm). rac-3i oder 4i: Schmp. 115–117° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1760s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)); 1655m, 1605m (C=C); 1210s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>: 616,8; gef.: 601 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Anal. ber.: C 70,10, H 9,15; gef. C 70,03, H 9,09.

4i oder rac-3i: Schmp. 97–99° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)), 1725 s (Lacton-(C=O)); 1610m, 1660m (C=C). Molmasse ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>8</sub>: 616,8; gef.: 610 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Anal. ber.: C 70,10, H 9,15; gef.: C 70,07, H 9,17.

1.12.2.2. Nach Methode B: 651 mg (2,11 mmol) rac-1q und 375 mg (3,34 mmol) DABCO, 1600 ml Toluol (10<sup>–3</sup>); 30 min; FC (25 g Kieselgel, i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1 bis 1:1): 384 mg (59%) rac-5e, ferner 92 mg (14%) rac-3i/4i.

1.12.2.3. Unter verschiedenen Bedingungen: Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu Exper. 1.12.2.2 (s. Tab. 3).

Tab. 3. Ausbeuten an *rac-5e* bei Bestrahlung von *rac-1q* unter verschiedenen Bedingungen

| Lösungsmittel                   | Nucleophil                                       | Ausbeute [%] an <i>rac-5e</i> |
|---------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|
| Toluol                          | DABCO                                            | 54–60                         |
| Toluol                          | Chinuclidin                                      | 51–56                         |
| Toluol                          | NMI                                              | 33–38                         |
| Toluol                          | Strychnin                                        | 34–40                         |
| Toluol                          | DMAP                                             | 34–36                         |
| Toluol                          | 2-( <i>p</i> -Tolyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin | 26                            |
| Toluol                          | <i>N</i> -Methyl-4-pyridon                       | 25–31                         |
| Toluol                          | DBU                                              | 21–26 <sup>a)</sup>           |
| Toluol                          | Urotropin                                        | 13–14                         |
| Toluol                          | Et <sub>3</sub> N                                | 11–13                         |
| Toluol                          | Pyridin                                          | 5 <sup>b)</sup>               |
| i-Hexan                         | DABCO                                            | 43–44 <sup>c)</sup>           |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | DABCO                                            | 37–43                         |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | NMI                                              | 21                            |
| MeCN                            | DABCO                                            | 17–18                         |
| CCl <sub>4</sub>                | DABCO                                            | <sup>d)</sup>                 |
| CCl <sub>4</sub>                | NMI                                              | 12–16                         |
| Et <sub>2</sub> O               | DABCO                                            | 34                            |

<sup>a)</sup> Zusatz von 0,5 ml AcOH vor der Aufarbeitung.

<sup>b)</sup> Sehr langsamer Dienon-Abbau (2 h Bestrahlungszeit).

<sup>c)</sup> Dienon schlecht löslich; Lsg. in wenig Toluol vor der Bestrahlung unter Rühren zugegeben oder mit Hilfe eines Ultraschallbads in Lsg. gebracht.

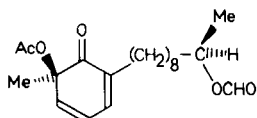
<sup>d)</sup> Ungeeignet; bei Bestrahlung einer Lsg. von DABCO in CCl<sub>4</sub> ohne Dienon fiel innerhalb weniger min ein flockiger, weisser Niederschlag aus.

1.12.2.4. In MeOH. Man bestrahlte eine Lsg. von 149 mg (0,48 mmol) *rac-1q* in 60 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeOH (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.2.1.2*) 1 h. Nach Chromatographie des Bestrahlungsrohprodukts an 15 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 3:1) erhielt man 150 mg (91%) (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-15-hydroxy-2-methylpentadeca-3,5-diensäure-methylester (*rac-2e*). IR (Film): 3450*m* (br., OH); 1755*s* (Enolacetat-(C=O)); 1740*s* (Ester-(C=O)); 1665*w*, 1615*w* (C=C); 1210*s* (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub> (340,5): C 67,03, H 9,47; gef.: C 66,91, H 9,36.

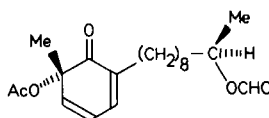
1.13. (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-6-[(9'*RS*)-9'-hydroxydecyl]-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-{1-[(9'*RS*)-9'-hydroxydecyl]-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6d* bzw. *rac-7d*). 1.13.1. Herstellung 1.13.1.1. Formylierung von *rac-12c*. Aus 2,00 g (7,6 mmol) *rac-12c* (s. *Exper. 2.2.3*) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper. 1.1.1.1*) nach Chromatographie (80 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1) 2,20 g (99%) (1*RS*)-Ameisensäure-[9-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)-1-methylnonyl]ester (*rac-13a*). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 272 (1630), 277 (sh, 1570). IR (Film): 3620*m*, 3500*m* (br., OH); 1725*s*, 1710*s* (Formiat-(C=O)); 1595*m* (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,11 (*d*, *J* = 8,9, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,23–1,61 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(8)); 2,23 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,57 (*t*, *J* = 7,6, 2 H-C(9)); 4,93 (*s*, OH); 5,0 (*m*, H-C(1)); 6,76 (*t*, *J* = 7,5, H-C(5')); 6,95 (*d*, *J* = 7,5, H-C(4')), H-C(6')); 8,03 (*s*, HCOO). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (292,4): C 73,87, H 9,64; gef.: C 73,86, H 9,63.

1.13.1.2. Wessely-Oxidation von *rac-13a* nach Methode D: 19,58 g (44,0 mmol) 99,5% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml CHCl<sub>3</sub>; 6,50 g (22,2 mmol) *rac-13a* in 15 ml CHCl<sub>3</sub>; 150 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1; Trennung der Konstitutionsisomeren durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:3, 2mal. Recycl.): 2,80 g (36%) polareres (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-6-[(9'*RS*)-9'-formyloxydecyl]-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-{1-[(9'*RS*)-9'-formyloxydecyl]-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6c* bzw. *rac-7c*) und 3,59 g (46%) unpolareres (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-2-[(9'*RS*)-9'-formyloxydecyl]-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-{5-[(9'*RS*)-9'-formyloxydecyl]-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-40* bzw. *rac-41*).

*rac-6c/rac-7c*: IR (Film): 1745*s* (Acetat-(C=O)); 1720*s* (Formiat-(C=O)); 1675*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250*s* (Acetat-(C–O)); 1185*s* (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> (305,5): C 68,57, H 8,32; gef.: C 68,42, H 8,44.



40



41

*rac*-**40**/*rac*-**41**: UV (Hexan):  $\lambda_{\max}$  301 (5440); (MeOH):  $\lambda_{\max}$  305 (5060). UV (TFE):  $\lambda_{\max}$  308 (4770). IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C=O)); 1185s (Formiat-(C=O));  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,20–1,70 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(8')); 1,25 (*d*, *J* = 6,3, 3 H–C(10')); 1,36 (*s*,  $\text{CH}_3$ –C(6)); 2,07 (*s*,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 2,22–2,40 (*m*, 2 H–C(1')); 5,00–5,07 (*m*, H–C(9')); 6,10–6,23 (*m*, H–C(4), H–C(5)); 6,74 (*d*, *J* = 1,2, H–C(3)); 8,04 (*s*,  $\text{HCOO}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 19,91 (*q*, C(10')); 20,41 (*q*,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 23,68 (*q*,  $\text{CH}_3$ –C(6)); 24,44, 25,73, 28,26, 28,33, 30,27, 30,64, 35,75, 41,67 (8 *t*, C(2') bis C(8')); 71,02 (*d*, C(9')); 79,12 (*s*, C(6)); 121,74 (*d*, C(4)); 165,69 (*d*, C(3)); 133,28 (*s*, C(2)); 139,68 (*d*, C(5)); 160,79 (*d*,  $\text{HCOO}$ ); 169,34 (*s*,  $\text{CH}_3\text{COO}$ ); 198,57 (*s*, C(1)). Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$  (350,5): C 68,57, H 8,32; gef.: C 68,44, H 8,56.

1.13.1.3. *Deformylierung von rac-6c/rac-7c*. Man führte 3,26 g (9,3 mmol) *rac*-**6c**/*rac*-**7c** (nach den Bedingungen von *Exper.* 1.2.1.3; Chromatographie an 300 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1) in 2,93 g (97%) *rac*-**6d**/*rac*-**7d** über. IR (Film): 3450s (br., OH); 1745s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (322,4): C 70,78, H 9,36; gef.: C 70,65, H 9,25.

1.13.2. *Bestrahlung von rac-6d/rac-7d*. 1.13.2.1. *Nach Methode A*: 200 mg (0,62 mmol) *rac*-**6d**/*rac*-**7d**, 103 mg (0,90 mmol) DABCO, 600 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $10^{-3}$ ); 30 min; 35 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1: 70 mg (35%) (2*RS*,3*Z*,5*E*,15*RS*)- und (2*SR*,3*Z*,5*E*,15*RS*)-6-Acetoxy-2-methylhexadeca-3,5-dien-15-olid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*,16*RS*)- und (3*SR*,4*Z*,6*E*,16*RS*)-Essigsäure-(3,16-dimethyl-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl)ester, *rac*-**8d** bzw. *rac*-**9d**) im Verhältnis 4,6:1 laut  $^1\text{H-NMR}$ . Trennung der Diastereoisomeren mehrerer Ansätze gelang durch Kristallisation und semi-präp. HPLC (Vortrennung: i-Hexan/AcOEt 10:0,5; Nachtrennung: Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1; jeweils *Nucleosil* 50-10, Refraktom. und 254 nm).

*rac*-**8d**: Schmp. 102° (Pentan). IR (KBr): 1760s (Enolacetat-(C=O)); 1725s (Lacton-(C=O)). Molmasse ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$ : 322,4; gef.: 318 ( $\text{CHCl}_3$ ). MS: 323 ( $M^+$ ). Anal. ber.: C 70,78, H 9,36; gef.: C 70,88, H 9,22.

*rac*-**9d**: Schmp. 51° (MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ). IR (Film): 1760s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)). Molmasse ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4$ : 322,4; gef.: 327 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Anal. ber.: C 70,78, H 9,36; gef.: C 70,80, H 9,32.

1.13.2.2. *In DABCO-haltigem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  analog zu Methode A*: 200 mg (0,62 mmol) *rac*-**6d**/*rac*-**7d**, 200 mg (1,80 mmol) DABCO, 650 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10^{-3}$ ); 10 min; 35 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1; 100 mg (50%) *rac*-**8d**/*rac*-**9d** im Verhältnis von 9:1 nach HPLC (i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:0,7, *Nucleosil* 50-10, Refraktom. und 254 nm, externer Standard).

1.13.2.3. *Unter verschiedenen Bedingungen*. Durchführung erfolgte analog zu *Exper.* 1.13.2.2. Der Reihe nach sind das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und das durch HPLC (i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:0,7, *Nucleosil* 50-10, Refraktom. und 254 nm, externer Standard) bestimmte Verhältnis *rac*-**8d**/*rac*-**9d** angegeben: DABCO, Cyclohexan, 2,5:1; DABCO, Toluol, 6,5:1; DABCO, THF, 9,5:1; DABCO, MeCN, 9,4:1.

1.14. (RS)-6-Acetoxy-6-(10'-hydroxydecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(10'-hydroxydecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1v**). 1.14.1. *Herstellung*. 1.14.1.1. *Formylierung von 10m*. Aus 6,10 g (23,0 mmol) **10m** (*s. Exper.* 2.1.10) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper.* 1.1.1.1; Chromatographie an 200 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1) 6,45 g (96%) Ameisensäure-[10-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)decyl]ester (**11j**): Schmp. 35–36°. UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  277 (1650), 272 (1710). IR (KBr): 3500m (OH); 1720s (br., Formiat-(C=O)); 1595w (arom. C=C); 1170s (Formiat-(C=O)).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,3 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8)); 1,57–1,68 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(9)); 2,25 (*s*,  $\text{CH}_3$ –C(3')); 2,58 (*pt*, *J*  $\approx$  7,7, 2 H–C(10)); 4,16 (*t*, *J* = 6,7, 2 H–C(1)); 4,66 (*s*, OH); 6,77 (*pt*, *J* = 7,4, H–C(5')); 6,96 (*d*, *J* = 7,4, H–C(4'), H–C(6')); 8,06 (*s*,  $\text{HCOO}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$  (292,4): C 73,93, H 9,65; gef.: C 74,09, H 9,62.

1.14.1.2. *Wessely-Oxidation von 11j nach Methode D*: 15,0 g (29,0 mmol) 85%  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in 45 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 5,95 g (20,4 mmol) **11j** in 15 ml  $\text{CHCl}_3$ ; 100 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 1:1; Trennung der Konstitutionsisomeren durch präp. HPLC (Vortrennung:  $\text{C}_6\text{H}_6$ /AcOEt 10:0,5, 2maliges Recycl., Feintrennung: i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:3, anal.: i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:3, *Nucleosil* 100-10, Refraktom. und 254 nm): 2,51 g (35%) polareres (RS)-6-Acetoxy-6-(10'-formyloxydecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(10'-formyloxydecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1u**) und 2,71 g (38%) unpolareres (RS)-6-Acetoxy-2-(10'-formyloxydecyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[3-(10'-formyloxydecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**14e**).

*rac-1u*: IR (Film): 1745s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1665s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C=O)); 1165s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für  $C_{20}H_{30}O_5$  (350,5): C 68,55, H 8,63; gef.: C 68,49, H 8,50.

*rac-14c*: IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C=O)); 1170s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für  $C_{20}H_{30}O_5$  (350,5): C 68,55, H 8,63; gef.: C 68,54, H 8,45.

1.14.1.3. *Deformylierung von rac-1u*. Man führte 945 mg (2,70 mmol) *rac-1u* (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*; Säulenchromatographie an 40 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) in 848 mg (97%) *rac-1v* über. IR (Film): 3450m (OH); 1745s (Acetat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für  $C_{19}H_{30}O_4$  (322,4): C 70,78, H 9,38; gef.: C 70,89, H 9,31.

1.14.2. *Bestrahlung von rac-1v*. 1.14.2.1. *Nach Methode A*: 261 mg (0,81 mmol) *rac-1v*, 100 mg (0,89 mmol) DABCO, 810 ml  $Et_2O$  ( $10^{-3}$ ); 25 min; ohne vorheriges Ausschütteln eingengt; 15 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 15:1: 125 mg (48%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methylhexadeca-3,5-dien-16-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-(3-methyl-2-oxo-1-oxacycloheptadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac-5h*) und 18 mg (7%) (2RS,3Z,5E,18RS,19Z,21E)- und (2RS,3Z,5E,18SR,19Z,21E)-6,22-Diacetoxy-2,18-dimethyldotriaconta-3,5,19,21-tetraen-16,32-diolid (= (3RS,4Z,6E,20RS,21Z,23E)- und (3RS,4Z,6E,20SR,21Z,23E)-Diessigsäure-(3,20-dimethyl-2,19-dioxo-1,18-oxacyclotetriaconta-4,6,21,23-tetraen-7,26-diyl)ester; *rac-3k* bzw. *4k*) laut HPLC (i-Hexan/ $Et_2O$  10:3, Nucleosil 100-10, Refraktom.) im Verhältnis 1,2:1 od. 1:1,2.

*rac-5h*: Schmp. 44–46° (Hexan). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1215s (Acetat-(C=O)). Molmasse ber. für  $C_{19}H_{30}O_4$ : 322,4; gef.: 318 ( $CHCl_3$ ). MS: 322 ( $M^+$ ). Anal. ber.: C 70,78, H 9,38; gef.: C 70,85, H 9,31.

*rac-3k/4k*: Schmp. 89–99° ( $CH_2Cl_2$ /Pentan). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1215s (Acetat-(C=O)). Molmasse ber. für  $C_{38}H_{60}O_8$ : 644,9; gef.: 645 ( $CHCl_3$ ). Anal. ber.: C 70,78, H 9,38; gef. C 70,95, H 9,48.

1.14.2.2. *Nach Methode B*: 210 mg (0,65 mmol) *rac-1v*, 80 mg (0,71 mmol) DABCO, 650 ml Toluol ( $10^{-3}$ ); 35 min; 15 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 15:1: 130 mg (62%) *rac-5h* und 19 mg (9%) *rac-3k/4k*.

1.15. (RS)-6-Acetoxy-6-(11'-hydroxyundecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(11'-hydroxyundecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1x*).

1.15.1. *Herstellung*. 1.15.1.1. *Formylierung von 10n*. Aus 4,20 g (15,1 mmol) **10n** (s. *Exper. 2.1.11*) erhielt man (analog zu *Exper. 1.1.1.1*) 4,40 g (95%) im Kugelrohr (Badtemp. 170°/0,15–0,2 Torr) destillierten Ameisensäure-[11-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)undecyl]ester (**11k**): Schmp. 39–40° ( $CH_2Cl_2$ /Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  277,5 (1640), 271,5 (1695). IR (KBr): 3480s (OH); 1695s (Formiat-(C=O)); 1595w (arom. C=C); 1190s (Formiat-(C=O)).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,20–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 1,45–1,70 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(10)); 2,24 (s,  $CH_3$ –C(3')); 2,58 (t,  $J = 7,7$ , 2 H–C(11)); 4,15 (t,  $J = 6,6$ , 2 H–C(1)); 4,82 (s, OH); 6,76 (t,  $J = 7,5$ , H–C(5')); 6,96 (d,  $J = 7,5$ , H–C(4'), H–C(6')); 8,05 (s, HCOO). Anal. ber. für  $C_{19}H_{30}O_3$  (306,4): C 74,46, H 9,87; gef.: C 74,52, H 9,84.

1.15.1.2. *Wessely-Oxidation von 11k nach Methode D*: 10,40 g (19,9 mmol) 85%  $Pb(OAc)_4$  in 10 ml  $CHCl_3$ ; 4,00 g (13,05 mmol) **11k** in 40 ml  $CHCl_3$ ; 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1; Trennung der konstitutionsisomeren Dienone durch präp. HPLC (Vortrennung:  $C_6H_6$ /AcOEt 10:0,5, 2mal Recycl.; Nachtrennung: Hexan/ $Et_2O$  10:4,3, 2maliges Recycl.; analyt.:  $\mu$ -Porasil, Refraktom. und 254 nm); 1,47 g (31%) polareres (RS)-6-Acetoxy-6-(11'-formyloxyundecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(11'-formyloxyundecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1w*) und 1,72 g (36%) unpolareres (RS)-6-Acetoxy-2-(11'-formyloxyundecyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[5-(11'-formyloxyundecyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-14f*).

*rac-1w*: IR (Film): 1745s, 1725s (Acetat- und Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C=O)); 1175s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für  $C_{21}H_{32}O_5$  (364,5): C 69,20, H 8,85; gef.: C 69,11, H 8,82.

*rac-14f*: Schmp. 55–58° ( $Et_2O$ /Pentan). IR (KBr): 1740s, 1720s (Acetat- und Formiat-(C=O)); 1665s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C=O)); 1180s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für  $C_{21}H_{32}O_5$  (364,5): C 69,20, H 8,85; gef.: C 69,12, H 8,77.

1.15.1.3. *Deformylierung von rac-1w*. Man überführte 940 mg (2,58 mmol) *rac-1w* (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*; FC an 80 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:1) in 840 mg (96%) *rac-1x*. Eine anal. Probe reinigte man durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:5). IR (Film): 3460s (br., OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1245s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für  $C_{20}H_{32}O_4$  (336,5): C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,21, H 9,66.

1.15.2. *Bestrahlung von rac-1x*. 1.15.2.1. *Nach Methode A*. Man vereinigte die Rohprodukte zweier Bestrahlungsansätze. Jeweils 275 mg (0,82 mmol) *rac-1x* und 151 mg (1,35 mmol) bzw. 145 mg (1,29 mmol) DABCO, jeweils 900 ml  $Et_2O$  ( $0,9 \cdot 10^{-3}$ ); 35 min; 50 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1, 406 mg (74%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methylheptadeca-3,5-dien-17-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-(3-methyl-2-oxo-1-oxacyclooctadeca-4,6-

*dien-7-yl* ester; *rac*-**5i**): Schmp. 43–44° (Pentan). IR (KBr): 1755s, 1730s (Enolacetat- und Lacton-(C=O)); 1660w, 1610w (C=C). Molmasse ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>: 336,5; gef.: 335 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). MS: 336 (*M*<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,47, H 9,43.

1.15.2.2. *Nach Methode B*: 266 mg (0,79 mmol) *rac*-**1x** und 110 mg (0,98 mmol) DABCO, 850 ml Toluol (0,9 · 10<sup>-3</sup>); 40 min; 30 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1; 213 mg (80%) *rac*-**5i**.

1.16. (*RS*)-6-Acetoxy-6-(12'-hydroxydodecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[1-(12'-hydroxydodecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1z**). 1.16.1. *Herstellung*. 1.16.1.1. *Formylierung von 12-(2'-Hydroxy-3-methylphenyl)dodecanol (10a)*. Aus 6,0 g (20,05 mmol) **10a** (s. *Exper. 2.1.12*) erhielt man (analog zu *Exper. 1.1.1.1*) nach Säulenchromatographie (280 g Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) 6,02 g (94%) Ameisensäure-[12-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)dodecyl]ester (**11i**): Schmp. 39–41°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1650), 272 (1710). IR (KBr): 3480m (OH); 1730–1700s (br., Formiat-(C=O)); 1595w (arom. C=C); 1170s (Formiat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,22–1,42 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10)); 1,55, 1,68 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(11)); 2,25 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,58 (*wt*, *J* = 8,0, 7,5, 2 H–C(12)); 4,16 (*dt*, *J* = 6,8, 0,6, 2 H–C(1)); 4,64 (*s*, OH); 6,77 (*wt*, *J* = 7,4, H–C(5')); 6,96 (*d*, *J* = 7,4, H–C(4'), H–C(6'))); 8,06 (*s*, HCOO). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (320,5): C 74,96, H 10,06; gef.: C 74,98, H 10,13.

1.16.1.2. *Wessely-Oxidation von 11i nach Methode D*: 13,50 g (25,9 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 60 ml CHCl<sub>3</sub>; 5,50 g (17,2 mmol) **11i** in 30 ml CHCl<sub>3</sub>; 150 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 3:1; Trennung der konstitutionsisomeren Dienone durch präp. HPLC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/AcOEt 20:1, 2mal Recycl.; anal.: *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm): 2,15 g (33%) polareres (*RS*)-6-Acetoxy-6-(12'-formyloxydodecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[1-(12'-formyloxydodecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1y**) und 2,33 g (36%) unpolareres (*RS*)-6-Acetoxy-2-(12'-formyloxydodecyl)-6-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[5-(12'-formyloxydodecyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**14g**).

*rac*-**1y**: Schmp. 45–47° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 1735s (Acetat-(C=O)); 1715s (Formiat-(C=O)); 1665s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)); 1170s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (378,5): C 69,81, H 9,05; gef.: C 69,79, H 9,06.

*rac*-**14g**: Schmp. 31–32° (Et<sub>2</sub>O/Pentan): IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)); 1170s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (378,5): C 69,81, H 9,05; gef.: C 69,84, H 8,98.

1.16.1.3. *Deformylierung von rac-1y*. Man überführte 1,49 g (3,9 mmol) *rac*-**1y** (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*; Säulenchromatographie an 100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) in 1,32 g (96%) *rac*-**1z**. IR (Film): 3440m (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1670s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (350,5): C 71,96, H 9,78; gef.: C 72,05, H 9,90.

1.16.2. *Bestrahlung von rac-1z*. 1.16.2.1. *nach Methode B*: 131 mg (0,37 mmol) *rac*-**1z**, 46 mg (0,41 mmol) DABCO, 370 ml Toluol (10<sup>-3</sup>); 35 min; 10 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1, 106 mg (81%) (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2-methyloctadeca-3,5-dien-18-olid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*)-Essigsäure-(3-methyl-2-oxocyclononadeca-4,6-dienyl)-ester; *rac*-**5j**): Schmp. 36–38° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (Film): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1210s (Acetat-(C–O)). Molmasse ber. für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>: 350,5; gef.: 353 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 350 (*M*<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 71,96, H 9,78; gef.: C 71,88, H 9,75.

1.16.2.2. *Unter verschiedenen Bedingungen*. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.16.2.1*. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**5j** angegeben: NMI, Toluol, 78%; NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 53%; DABCO, Et<sub>2</sub>O, 71%.

1.17. (*RS*)-6-Acetoxy-6-(13'-hydroxytridecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[1-(13'-hydroxytridecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1ab**). 1.17.1. *Herstellung*. 1.17.1.1. *Formylierung von 10p*. Aus 1,90 g (6,2 mmol) **10p** (s. *Exper. 2.1.13*) erhielt man (analog zu *Exper. 1.1.1.1*; Chromatographie an 40 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1) 1,94 g (94%) Ameisensäure-[13-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)tridecyl]ester (**11m**): Schmp. 48–49°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1665), 272 (1720). IR (KBr): 3460m (OH); 1695s (Formiat-(C=O)); 1595m (arom. C=C); 1185s (Formiat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,40 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(11)); 1,55–1,68 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(12)); 2,25 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,59 (*wt*, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(13)); 4,17 (*dt*, *J* = 6,7, 0,6, 2 H–C(1)); 4,63 (*s*, OH); 6,78 (*dd*, *J* = 7,6, 7,3, H–C(5'))); 6,97 (*d*, *J* = 7,5, H–C(4'), H–C(6'))); 8,06 (*s*, HCOO). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (334,5): C 75,41, H 10,24; gef.: C 75,57, H 10,08.

1.17.1.2. *Wessely-Oxidation von 11m nach Methode D*: 4,50 g (8,9 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 20 ml CHCl<sub>3</sub>; 1,90 g (5,68 mmol) **11m** in 10 ml CHCl<sub>3</sub>; 30 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 4:1; Trennung der konstitutionsisomeren Dienone durch präp. HPLC (1. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/AcOEt 10:0,4, Recycl.; 2. Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:4,3, 3mal Recycl.; anal.: i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:3, *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm): 880 mg (39%) polareres (*RS*)-6-Acetoxy-6-(13'-formyloxytridecyl)-2-methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[1-(13'-formyloxytridecyl)-5-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1aa**) und 780 mg (35%) unpolareres (*RS*)-6-Acetoxy-2-(13'-formyloxytridecyl)-6-

methyl-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[5-(13'-formyloxytridecyl)-1-methyl-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**14h**).

*rac*-**1aa**: IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1725s (Formiat-(C=O)); 1675s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C–O)); 1170s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{23}H_{36}O_5$  (392,5): C 70,38, H 9,24; gef.: C 70,29, H 9,10.

*rac*-**14h**: Schmp. 60–62° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1740s (Acetat-(C=O)); 1720s (Formiat-(C=O)); 1665s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C–O)); 1175s (Formiat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{23}H_{36}O_5$  (392,5): C 70,38, H 9,24; gef.: C 70,38, H 9,16.

1.17.1.3. *Deformylierung von rac-1aa*. Man überführte 700 mg (1,78 mmol) *rac*-**1aa** (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.1.3*: Säulenchromatographie an 25 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) in 623 mg (96%) *rac*-**1ab**. IR (Film): 3440s (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1665s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für  $C_{22}H_{36}O_4$  (364,5): C 72,49, H 9,95; gef.: C 72,35, H 9,82.

1.17.2. *Bestrahlung von rac-1ab*. 1.17.2.1. *Nach Methode B*: 130 mg (0,36 mmol) *rac*-**1ab**, 44 mg (0,39 mmol) DABCO, 350 ml Toluol ( $10^{-3}$ ); 35 min; 12 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1; 109 mg (82%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-methylnonadeca-3,5-dien-19-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-(3-methyl-2-oxo-1-oxacycloicosa-4,6-dien-7-yl)ester; *rac*-**5k**). IR (Film). 1760s (Acetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)). Molmasse ber. für  $C_{22}H_{36}O_4$ : 364,5; gef.: 358 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 364 ( $M^{+}$ ). Anal. ber.: C 72,49, H 9,95; gef.: C 72,58, H 9,86.

1.17.2.2. *Unter verschiedenen Bedingungen*. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.17.2.1*. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**5k** angegeben: NMI, Toluol, 77%; DABCO, Et<sub>2</sub>O, 69%; NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 59%.

1.18. (RS)-6-Acetoxy-6-methyl-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-methyl-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**15**). 1.18.1. *Herstellung durch Wessely-Oxidation von 16b nach Methode E*: 6,00 g (11,5 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 10 ml AcOEt/MeOH; 1,90 ml (15,1 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 2,50 g (10,1 mmol) **16b** (s. *Exper. 2.1.14*) in 30 ml AcOEt/MeOH; 30° bis RT., 1,5 h; Umkristallisation: 2,85 g

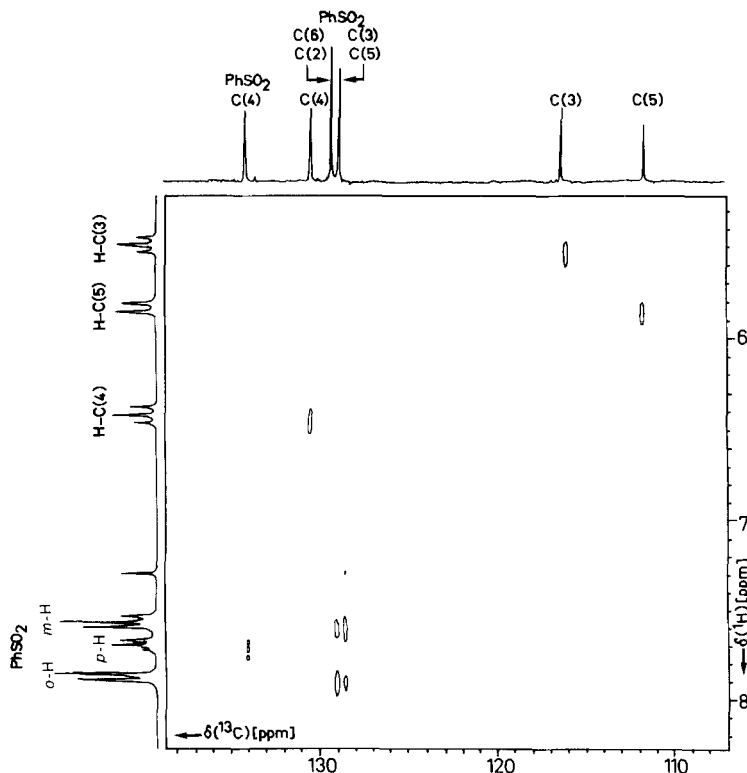


Fig. 10. ( $^{13}C$ ,  $^1H$ )-Verschiebungskorrelation von *rac*-**15** (s. Kap. 2.3)



(92%) *rac*-**15**: Schmp. 154° (AcOEt/Pentan): UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  307 (7680), 221 (10130); (Hexan):  $\lambda_{\max}$  302 (7905), 220 (9660). UV (TFE):  $\lambda_{\max}$  308 (7385), 220 (10270). IR (KBr): 1740s (Acetat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1555m (arom. C=C); 1310s, 1160s (SO<sub>2</sub>); 1250s (Acetat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,37 (s, CH<sub>3</sub>–C(6)); 1,99 (s, CH<sub>3</sub>COO); 6,48 (dd, *J* = 6,2, 9,5, H–C(4)); 6,55 (dd, *J* = 9,5, 2,0, H–C(5)); 7,47–7,59 (m, 2*m*-u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,0 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,12 (dd, *J* = 6,2, 2,0, H–C(3)). Bei Einstrahlen in dd bei 8,12 vereinfachten sich die dd bei 6,48 und 6,55 zu einem AB-Spinsystem (*J* = 9,5). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0,95 (s, CH<sub>3</sub>–C(6)); 1,36 (s, CH<sub>3</sub>COO); 5,56 (dd, *J* = 9,5, 6,2 H–C(4)); 5,71 (dd, *J* = 9,5, 1,8, H–C(5)); 6,9 (m, 2 *m*-H u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,85 (dd, *J* = 6,2, 1,8, H–C(3)); 8,2 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 20,04 (q, CH<sub>3</sub>COO); 22,91 (q, CH<sub>3</sub>–C(6)); 79,76 (s, C(6)); 120,24 (d, C(4)); 128,52 (d, C(3), C(5) von PhSO<sub>2</sub>); 128,79 (d, C(2), C(6) von PhSO<sub>2</sub>); 133,54 (d, C(4) von PhSO<sub>2</sub>); 136,59 (s, C(1) von PhSO<sub>2</sub>); 139,79 (s, C(2)); 145,81 (d, C(3)); 149,60 (d, C(5)); 169,39 (s, CH<sub>3</sub>COO); 190,92 (s, C(1)). Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-Signale zu den <sup>1</sup>H-Resonanzen und damit zu den C-Atomen der Verbindung wurde durch eine heteronucleare Verschiebungskorrelation [37] [42] getroffen (s. Fig. 10). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S (306,3): C 58,81, H 4,61, S 10,47; gef.: C 58,81, H 4,49, S 10,56.

1.18.2. *Bestrahlung von rac-15 in MeOH*. Man bestrahlte 500 mg (1,63 mmol) *rac*-**15** in 100 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeOH (nach den Bedingungen von *Exper. 1.2.2.1.2*) 1 h. Nach Chromatographie des Bestrahlungsrohprodukts an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) isolierte man 450 mg (81%) leicht zersetzlichen (2*RS*,3*Z*,5*E*)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)hepta-3,5-diensäure-methylester (*rac*-**2a**): Schmp. 82–84° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan). IR (KBr): 1740s, 1735s (Enolacetat- und Ester-(C=O)); 1665m, 1580m (C=C); 1320s, 1145s (SO<sub>2</sub>). Zur Zuordnung der protonenenträgenden C-Atome wurde eine (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H)-Verschiebungskorrelation [37] [42] durchgeführt (s. Fig. 11). Um C(1) und

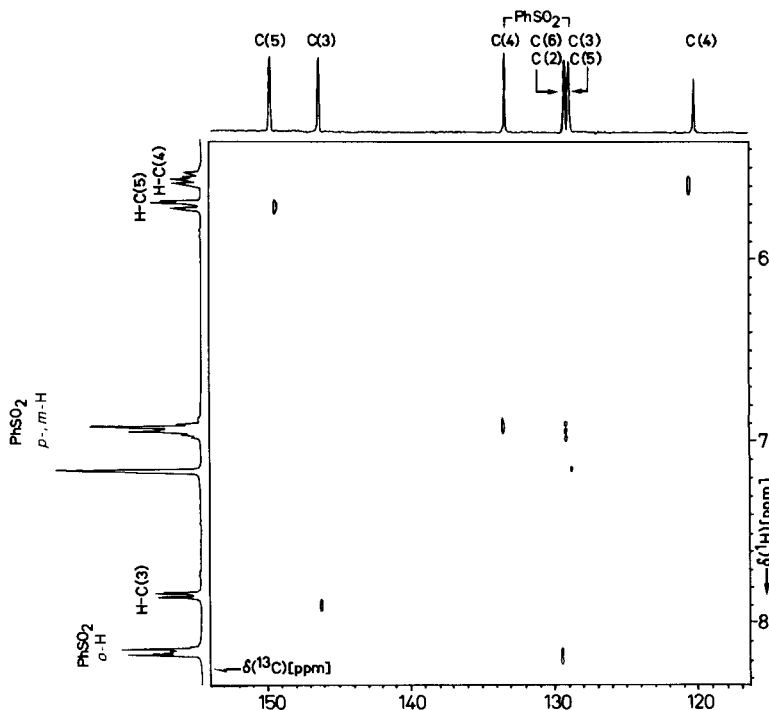


Fig. 11. (<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H)-Verschiebungskorrelation von *rac*-**2a** (s. Kap. 2.3)

CH<sub>3</sub>COO zuzuordnen, strahlte man in die Protonenfrequenz von H–C(2) bzw. CH<sub>3</sub>COO ein und beobachtete die Vereinfachungen der (C=O)-Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S (338,4): C 56,79, H 5,36, S 9,48; gef.: C 56,68, H 5,40, S 9,44.

1.19. (*RS*)-6-Acetoxy-6-(9'-hydroxynonyl)-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (*RS*)-Essigsäure-[1-(9'-hydroxynonyl)-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1s**). 1.19.1. Herstellung. 1.19.1.1.

**Formylierung und Sulfidoxydation von 10j.** Man rührte 7,0 g (20,3 mmol) **10j** (s. *Exper.* 2.1.8) und 40 ml (1,06 mol) 97% HCO<sub>2</sub>H bei RT. in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bis zu vollständigem Eduktumsatz (DC-Kontrolle: Hexan/AcOEt 2:1; 18 h). Anschliessend gab man 7,0 ml (61,8 mmol) 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu und liess weitere 2 h rühren. Die Phasen wurden getrennt, die wässr. Lsg. 3mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert und die org. Extrakte gründlich mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) zog man das Lsgm. unter Zusatz von ca. 20 ml Toluol i. RV. ab und chromatographierte das Rohprodukt an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1): 8,10 g (98%) *Ameisensäure*-{9-[2'-hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]nonyl}ester (**11i**): Schmp. 36–37° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  296,5 (4360), 274 (2070), 267 (1660), 239,5 (11420), 219 (16680). IR (KBr): 3320s (br., OH); 1725s (Formiat-(C=O)); 1595m (arom. C=C); 1300m, 1130m (SO<sub>2</sub>); 1175s (Formiat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,75 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8)); 2,62 (t, *J* = 7,7, 2 H–C(9)); 4,16 (t, *J* = 6,7, 2 H–C(1)); 6,88 (t, *J* = 7,6, H–C(5')); 7,30 (d, *J* = 7,6, H–C(6')); 7,47–7,61 (m, H–C(4')), 2*m*- u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,93 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,06 (s, HCOO); 9,39 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>S (404,5): C 65,32, H 6,98, S 7,93; gef.: C 65,20 H 7,02, S 8,07.

1.19.1.2. **Wessely-Oxidation von 11i nach Methode E:** 3,90 g (7,5 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 10 ml AcOEt/MeOH; 1,20 ml (9,6 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 2,40 g (5,9 mmol) **11i** in 20 ml AcOEt/MeOH; 30° bis RT., 1,5 h; Vortrennung: 60 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1. 1. Fraktion: (RS)-6-Acetoxy-6-(9'-formyloxynonyl)-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[1-(9'-formyloxynonyl)-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**1r**; 2,0 g); weitere Reinigung durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 3:2, Recycl.; anal.: *Nucleosil* 50-10, Refraktom. und 254 nm): 1,40 g (51%) *rac*-**1r**: Schmp. 76–77° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1740s, 1710s (Acetat- und Formiat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1250s (Acetat-(C–O)); 1175s (Formiat-(C–O)); 1320s, 1160s (SO<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>S (462,6): C 62,32, H 6,54, S 6,93; gef.: C 62,17, H 6,50, S 6,82.

2. Fraktion: *rac*-**1s**; 0,8 g; weitere Reinigung durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 2:3, 2mal Recycl.; anal.: *Nucleosil* 100-10, Refraktom. und 254 nm): 420 mg (16%) *rac*-**1s**. IR (Film): 3550s, 3440s (br., OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240s (Acetat-(C–O)); 1315s, 1160s (SO<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S (434,5): C 63,57, H 6,96, S 7,38; gef.: C 63,44, H 7,07, S 7,33.

1.19.1.3. **Deformylierung von rac-1r.** Man überführte 960 mg (2,08 mmol) *rac*-**1r** (nach den Bedingungen von *Exper.* 1.2.1.3; FC an 80 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:2) in 848 mg (94%) *rac*-**1s**. Setzte man das Rohprodukt der Wessely-Oxidation zur Deformylierung ein, erhielt man *rac*-**1s** mit 77% Ausbeute bezogen auf **11i**.

1.19.2. **Bestrahlung von rac-1s.** 1.19.2.1. **Präparativ.** 1.19.2.1.1. *Nach Methode C:* 825 mg (1,90 mmol) *rac*-**1s**, 0,25 ml (3,2 mmol) NMI; 2100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0,9·10<sup>-3</sup>); 30 min; ohne auszuschütteln eingengt; FC an 80 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:1: 540 mg (65%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)pentadeca-3,5-dien-15-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-[3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac*-**5f**): Schmp. 125–126° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1740s (Lacton-(C=O)); 1650w, 1610w, 1585w (C=C); 1325s, 1150s (SO<sub>2</sub>). Molmasse ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S: 434,5; gef.: 440 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). MS: 250 (*M*<sup>+</sup> – 184). Anal. ber.: C 63,57, H 6,96, S 7,38; gef.: C 63,44, H 6,89, S 7,30.

Weiter eluierte man mit Hexan/AcOEt 1:1 59 mg (8%) 9-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-nonanol (**10k**) und 82 mg (10%) Essigsäure-[3-hydroxy-2-(9'-hydroxynonyl)-4-(phenylsulfonyl)phenyl]ester (**17a**). Durch präp. SC (Hexan/AcOEt 1:1, 2mal Entwickeln) erhielt man die analysenreinen Phenole **10k** und **17a**.

**10k:** UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  296 (4270), 274 (2120), 267 (1660), 240 (11230). IR (Film): 3520s, 3320s (OH); 1595s (arom. C=C); 1300s, 1130s (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18–1,70 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), OH); 2,62 (t, *J* = 7,7, 2 H–C(9)); 3,65 (t, *J* = 6,6, 2 H–C(1)); 6,88 (t, *J* = 7,4, H–C(5')); 7,30 (dd, *J* = 7,4, 1,6, H–C(6')); 7,47–7,60 (m, H–C(4')), 2*m*- u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,37 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S (376,5): C 66,99, H 7,50, S 8,52; gef.: C 66,75, H 7,58, S 8,40.

**17a:** UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  291 (4440), 275 (3000), 266 (2700), 243 (12240). IR (KBr): 3530s, 3300s (OH); 1765s (Acetat-(C=O)); 1595m (arom. C=C); 1195s (Acetat-(C–O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,29–1,55 (m, 2 H–C(2') bis 2 H–C(8')); 1,88 (s, OH); 2,31 (s, CH<sub>3</sub>COO); 2,55 (t, *J* = 7,6, 2 H–C(1')); 3,61 (t, *J* = 6,6, 2 H–C(9')); 6,71 (d, *J* = 8,7, H–C(6)); 7,53 (d, *J* = 8,7, H–C(5)); 7,49–7,60 (m, 2 *m*- u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,53 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S (434,5): C 63,57, H 6,96, S 7,38; gef.: C 63,54, H 7,01, S 7,17.

1.19.2.1.2. **Unter verschiedenen Bedingungen.** Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper.* 1.19.2.1.1. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**5f** angegeben: NMI, CCl<sub>4</sub>, 66–67%; DABCO, Toluol, 45–49%; NMI, Toluol, 54–56%; DABCO, Et<sub>2</sub>O, 34–35%; NMI, Et<sub>2</sub>O, 49–51%; DABCO, THF, 45%, NMI, THF, 52%; DABCO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 43%; Pyridin, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 56–58%; DABCO, MeCN, 27%; NMI, MeCN, 51%.

1.19.2.1.3. **In MeOH.** Man bestrahlte eine Lsg. von 276 mg (0,64 mmol) *rac*-**1s** und 90 mg (0,80 mmol) DABCO in 110 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeOH (sonst nach den Bedingungen von *Exper.* 1.2.2.1.2) 45 min. Nach Entfernen des Lsgm. und Chromatographie (30 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) erhielt man 124 mg (42%) leicht zersetzlichen (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-15-hydroxy-2-(phenylsulfonyl)pentadeca-3,5-diensäure-methylester (*rac*-**2f**)<sup>30</sup>. Für anal.

Zwecke reinigte man eine Probe durch präp. SC (Hexan/AcOEt 1:1, 3maliges Entwickeln; vor dem Auftragen der Substanz wurde die Platte einmal im Laufmittelmisch entwickelt). IR (Film): 3550s, 3420s (br., OH); 1755s, 1745s (Enolacetat- und Ester-(C=O)); 1660m, 1585w (C=C); 1325s, 1150s (SO<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>S (466,6): C 61,78, H 7,34, S 6,87; gef.: C 61,56, H 7,26, S 6,70.

1.19.2.2. *Formalkinetische Analyse*. 1.19.2.2.1. *Messung*. S. [13]: Exper. 1.1.3.2.2.1. 1.19.2.2.2. *Ergebnis in NMI-haltigem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*: 6,1 · 10<sup>-5</sup>M an *rac*-1s, 1,3 · 10<sup>-4</sup>M an NMI, 10/10, 365 nm, 88,5 min, 1,275 cm. Die nach 0, 1, 3, 6, 10,5, 16,5, 25,5, 43,5 und 88,5 min gemessenen Absorptionskurven schnitten sich nicht in einem isobestischen Punkt, das zugehörige ED-Diagramm (s. [1]: Abb.14) war nicht linear. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lsg. zeigte vor (nach) der Bestrahlung ein Absorptionsmaximum bei 307 (250) nm.

1.20. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[ (9'RS)-9'-hydroxydecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[ (9'RS)-9'-hydroxydecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-6f bzw. *rac*-7f). 1.20.1. *Herstellung*. 1.20.1.1. *Formylierung und Sulfidoxidation von rac*-12d. Aus 11,55 g (32,2 mmol) *rac*-12d (s. Exper. 2.2.4) erhielt man (nach den Bedingungen von Exper. 1.19.1.1; Chromatographie an 300 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 7:3) 13,2 g (98%) (RS)-Ameisensäure-{9-[2'-hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-methylonyl}ester (*rac*-13b). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 296 (4360), 274 (2160), 266,5 (1720), 240 (11420), 220 (sh, 16770). IR (Film): 3305m (OH); 1720s (Formiat-(C=O)); 1590m (arom. C=C); 1300s, 1125s (SO<sub>2</sub>); 1190s (Formiat-(C=O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (d, J = 6,3, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,3 (m, 2 H-C(3) bis 2 H-C(7)); 1,6 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(8)); 2,62 (ψt, J = 7,9, 7,5, 2 H-C(9)); 5,0 (m, H-C(1)); 6,88 (ψt, J ≈ 7,7, H-C(5')); 7,30 (dd, J = 7,5, 1,5, H-C(6')); 7,5 (m, H-C(4')), 2 m-H. u. p-H von PhSO<sub>2</sub>; 7,9 (m, 2 o-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,05 (s, HCOO); 9,38 (s, OH). Einstrahlen in 5,0 ergab s bei 1,25. Einstrahlen in 7,5 ergab s bei 7,9 sowie d bei 6,88 und 7,30. Sättigen des Signals bei 1,6 führte zu s bei 2,62 und q bei 5,0. Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>S (418,6): C 66,00, H 7,22, S 7,66; gef.: C 65,87, H 7,16, S 7,63.

1.20.1.2. *Wessely-Oxidation von rac*-13b nach Methode E: 9,70 g (19,2 mmol) 88% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 40 ml AcOEt/MeOH; 2,40 ml (19,2 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O; 5,35 g (12,8 mmol) *rac*-13b in 15 ml AcOEt/MeOH; 1,5 h, 30° bis RT.; 400 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:5; 3,76 g (62%) (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[ (9'RS)-9'-formyloxydecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[ (9'RS)-9'-formyloxydecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-6e bzw. *rac*-7e); IR (Film). 1740s (Acetat-(C=O)); 1720s (Formiat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1635w (C=C); 1320s, 1140s (SO<sub>2</sub>); 1240s (Acetat-(C=O)); 1190s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>S (476,6): C 63,01, H 6,77, S 6,73; gef.: C 62,88, H 6,70, S 6,69.

Weiter eluierte man mit Hexan/AcOEt 1:3 1,34 g leicht verunreinigtes *rac*-6f/*rac*-7f. FC an 120 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:2; 1,10 g (19%) *rac*-6f/*rac*-7f; IR (Film): 3430m, 3420m (br., OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1635w (C=C); 1315s, 1145s (SO<sub>2</sub>); 1240s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S (448,6): C 64,26, H 7,19, S 7,15; gef.: C 64,11, H 7,01, S 7,12.

1.20.1.3. *Deformylierung von rac*-6e/*rac*-7e. Aus 3,75 g (7,9 mmol) *rac*-6e/*rac*-7e erhielt man (nach den Bedingungen von Exper. 1.2.1.2; Chromatographie an 140 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:2) 3,24 g (92%) *rac*-6f/*rac*-7f. Setzte man das Rohprodukt der *Wessely*-Oxidation zur Deformylierung ein, erhielt man *rac*-6f/*rac*-7f mit 80% Ausbeute bezogen auf *rac*-13b.

1.20.2. *Bestrahlung von rac*-6f/*rac*-7f. 1.20.2.1. *Nach Methode C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>*: 1,054 g (2,35 mmol) *rac*-6f/*rac*-7f, 0,28 ml (3,5 mmol) NMI; 2100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1,1 · 10<sup>-3</sup>); 20 min; ohne vorheriges Ausschütteln eingengt; FC an 100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:1; 569 mg (54%) (2RS,3E,5E,15RS)- und (2SR,3Z,5E,15RS)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)hexadeca-3,5-dien-15-olid (= (3RS,4Z,6E,16RS)- und (3SR,4Z,6E,16RS)-Essigsäure-[16-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac*-8e bzw. *rac*-9e) im Verhältnis 3,5:1 (nach <sup>1</sup>H-NMR und HPLC). Zur Ermittlung der anal. Daten trennte man *rac*-8e durch fraktionierte Kristallisation (Et<sub>2</sub>O) ab und reinigte *rac*-9e durch semipräp. HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 3:2, Nucleosil 50-10, 6 ml/min, Refraktom. und 254 nm)<sup>31)</sup>.

*rac*-8e (s. Fig.6): Schmp. 98–113° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 1755s (Enolacetat-(C=O)); 1745s (Lacton-(C=O)); 1655m, 1610w, 1585w (C=C); 1325s, 1140s (SO<sub>2</sub>). Molmasse ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S: 448,6; gef.: 448 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 448 (M<sup>+</sup>). Anal. ber.: C 64,26, H 7,19, S 7,15; gef.: C 64,18, H 7,17, S 7,18.

<sup>30)</sup> Beim Aufbewahren entstand eine weitere Verbindung, bei der es sich laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum um den isomeren (2RS,3E,5E)-6-Acetoxy-15-hydroxy-2-(phenylsulfonyl)pentadeca-3,5-diensäure-methylester handeln könnte.

<sup>31)</sup> Die (PhSO<sub>2</sub>-C(2))-Lactone können bei der Chromatographie oder beim Aufbewahren ihrer Lösungen teilweise epimerisieren.

**Röntgenstrukturanalyse von rac-8e** (s. Fig. 6):  $a = 20,305(2)$ ,  $b = 5,5093(5)$ ,  $c = 22,781(2)$  Å;  $\beta = 109,385(8)^\circ$ ;  $V = 2403,9(8)$  Å<sup>3</sup>; monoklin,  $P2_1/a$ ;  $Z = 4$ ;  $C_{24}H_{32}O_6S$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1,239$  g/cm<sup>3</sup>; *Enraf-Nonius-CAD4*-Diffraktometer; MoK $\alpha$ -Strahlung, Halbkugel bis  $2\theta = 45^\circ$ ; 2711 unabhängige Reflexe mit  $I > 0,5 \sigma(I)$ ;  $R(F) = 0,053$ ;  $R_w = 0,040$ , *SDP*-Programm-System. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen Nicht-H-Atomen s. Tab. 4.

Tab. 4. Bindungsabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von rac-8e (s. Fig. 6)

| Bindungsabstände [Å] |          | Bindungswinkel [°] |          | Torsionswinkel [°]      |        |
|----------------------|----------|--------------------|----------|-------------------------|--------|
| S–O(5)               | 1,428(2) | O(6)–S–O(5)        | 119,6(1) | O(5)–S–C(2)–C(1)        | 53,6   |
| S–O(6)               | 1,443(2) | O(6)–S–C(2)        | 108,9(1) | O(5)–S–C(2)–C(3)        | 174,0  |
| S–C(2)               | 1,808(2) | O(6)–S–C(19)       | 108,5(1) | O(6)–S–C(2)–C(1)        | –78,6  |
| S–C(19)              | 1,754(2) | O(5)–S–C(2)        | 109,1(1) | O(6)–S–C(2)–C(3)        | 41,8   |
| O(2)–C(1)            | 1,194(3) | O(5)–S–C(19)       | 108,0(1) | C(19)–S–C(2)–C(1)       | 167,8  |
| O(1)–C(1)            | 1,331(3) | C(2)–S–C(19)       | 101,2(1) | C(19)–S–C(2)–C(3)       | –71,8  |
| O(1)–C(15)           | 1,463(3) | C(1)–O(1)–C(15)    | 118,4(2) | C(15)–O(1)–C(1)–O(2)    | 12,2   |
| O(3)–C(6)            | 1,416(3) | C(6)–O(3)–C(17)    | 117,7(2) | C(15)–O(1)–C(1)–C(2)    | –163,9 |
| O(3)–C(17)           | 1,344(3) | S–C(2)–C(1)        | 112,3(2) | C(1)–O(1)–C(15)–C(14)   | 148,1  |
| O(4)–C(17)           | 1,181(3) | S–C(2)–C(3)        | 110,3(2) | C(1)–O(1)–C(15)–C(16)   | –89,2  |
| C(1)–C(2)            | 1,518(3) | C(1)–C(2)–C(3)     | 108,0(2) | C(17)–O(3)–C(6)–C(7)    | 83,9   |
| C(2)–C(3)            | 1,502(3) | O(2)–C(1)–O(1)     | 125,6(2) | C(17)–O(3)–C(6)–C(5)    | –101,9 |
| C(3)–C(4)            | 1,323(3) | O(2)–C(1)–C(2)     | 125,8(3) | C(6)–O(3)–C(17)–O(4)    | 11,3   |
| C(4)–C(5)            | 1,453(3) | O(1)–C(1)–C(2)     | 108,5(2) | C(6)–O(3)–C(17)–C(18)   | –168,0 |
| C(5)–C(6)            | 1,326(3) | O(1)–C(15)–C(14)   | 105,1(2) | S–C(2)–C(1)–O(2)        | 26,2   |
| C(6)–C(7)            | 1,488(3) | O(1)–C(15)–C(16)   | 109,6(2) | S–C(2)–C(1)–O(1)        | –157,7 |
| C(7)–C(8)            | 1,532(4) | C(14)–C(15)–C(16)  | 113,9(3) | C(3)–C(2)–C(1)–O(2)     | –95,6  |
| C(8)–C(9)            | 1,520(4) | C(15)–C(14)–C(13)  | 114,3(3) | C(3)–C(2)–C(1)–O(1)     | 80,6   |
| C(9)–C(10)           | 1,509(4) | C(14)–C(13)–C(12)  | 114,1(3) | S–C(2)–C(3)–C(4)        | 115,7  |
| C(10)–C(11)          | 1,525(4) | C(13)–C(12)–C(11)  | 114,4(3) | C(1)–C(2)–C(3)–C(4)     | –121,3 |
| C(11)–C(12)          | 1,508(5) | C(12)–C(11)–C(10)  | 115,8(3) | O(1)–C(15)–C(14)–C(13)  | –61,2  |
| C(12)–C(13)          | 1,511(4) | C(11)–C(10)–C(9)   | 115,1(3) | C(16)–C(15)–C(14)–C(13) | 178,9  |
| C(13)–C(14)          | 1,512(4) | C(10)–C(9)–C(8)    | 114,5(3) | C(15)–C(14)–C(13)–C(12) | –177,4 |
| C(14)–C(15)          | 1,500(4) | C(9)–C(8)–C(7)     | 114,2(2) | C(14)–C(13)–C(12)–C(11) | 178,8  |
| C(15)–C(16)          | 1,505(4) | C(8)–C(7)–C(6)     | 112,6(2) | C(13)–C(12)–C(11)–C(10) | 60,6   |
| C(17)–C(18)          | 1,481(4) | O(3)–C(6)–C(7)     | 112,6(2) | C(12)–C(11)–C(10)–C(9)  | 57,8   |
|                      |          | O(3)–C(6)–C(5)     | 117,0(2) | C(11)–C(10)–C(9)–C(8)   | 161,6  |
|                      |          | C(7)–C(6)–C(5)     | 130,1(2) | C(10)–C(9)–C(8)–C(7)    | 65,8   |
|                      |          | C(6)–C(5)–C(4)     | 124,3(2) | C(9)–C(8)–C(7)–C(6)     | 61,3   |
|                      |          | C(5)–C(4)–C(3)     | 127,8(2) | C(8)–C(7)–C(6)–O(3)     | 60,8   |
|                      |          | C(4)–C(3)–C(2)     | 127,1(2) | C(8)–C(7)–C(6)–C(5)     | –112,5 |
|                      |          | O(3)–C(17)–O(4)    | 122,9(3) | O(3)–C(6)–C(5)–C(4)     | –179,0 |
|                      |          | O(3)–C(17)–C(18)   | 111,8(3) | C(7)–C(6)–C(5)–C(4)     | –5,9   |
|                      |          | O(4)–C(17)–C(18)   | 125,3(3) | C(6)–C(5)–C(4)–C(3)     | 174,4  |
|                      |          |                    |          | C(5)–C(4)–C(3)–C(2)     | –2,6   |

**rac-9e**: Schmp. 105–134° (Et<sub>2</sub>O). IR (KBr): 1750s (Enolacetat-(C=O)); 1735s (Lacton-(C=O)); 1670m, 1585w (C=C); 1325s, 1135s (SO<sub>2</sub>). Molmasse ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S: 448,6; gef. 437 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 448 (0,7, M<sup>+</sup>), 307 (16, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>), 265 (100, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), 246 (45, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Anal. ber.: C 64,26, H 7,19, S 7,15; gef.: C 64,29, H 7,09, S 7,14.

Mit Hexan/AcOEt 1:1 eluierte man 84 mg (9%) (RS)-10-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-decanol (rac-12e) und 95 mg (9%) Essigsäure-{3-hydroxy-2-[(9'RS)-9'-hydroxydecyl]-4-(phenylsulfonyl)phenyl}ester (rac-17b). Anal. Proben der Phenole reinigte man durch präp. SC (Hexan/AcOEt 6:5).

**rac-12e**: Schmp. 62–63° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  296 (4260), 274 (2090), 266,5 (1640), 240 (11115), 220 (sh, 15150). IR (KBr): 3340s (OH); 1590m (arom. C=C); 1300m, 1125s (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,19 (d, J = 6,2, 3 H–C(1)); 1,20–1,59 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 2,62 ( $\psi$ t, J = 8,0, 7,5, 2 H–C(10)); 3,79 (m, H–C(2)); 6,88 (t, J = 7,8, H–C(5')), 7,30 (dd, J = 7,6, 1,4, H–C(6')), 7,6 (m, H–C(4')), 2 m-u. p-H von PhSO<sub>2</sub>;

7,9 (*m*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,38 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>S (390,5): C 67,66, H 7,74, S 8,21; gef.: C 67,57, H 7,67, S 8,03.

*rac*-17b: UV (MeOH): 291 (4510), 274 (3065), 266 (2810), 243 (12510). IR (Film): 3520*m*, 3290*m* (OH); 1765*s* (Acetat-(C=O)); 1590*s* (arom. C=C); 1190*s* (C=O); 1125*s* (SO<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,19 (*d*, *J* = 6,1, 3 H-C(10'')); 1,26–1,60 (*m*, jeweils 2 H-C(2') bis H-C(8'), OH); 2,31 (*s*, CH<sub>3</sub>COO); 2,55 (*ψt*, *J* = 7,9, 7,4, 2 H-C(1'')); 3,8 (*m*, H-C(9'')); 6,70 (*d*, *J* = 8,8, H-C(6)); 7,5 (*m*, H-C(5), 2 *m*-*u*. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (*m*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,54 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S (448,6): C 64,26, H 7,19, S 7,15; gef.: C 64,05, H 7,29, S 7,07.

1.20.2.2. Nach Methode C in CCl<sub>4</sub>: 985 mg (2,16 mmol) *rac*-6f/*rac*-7f, 0,35 ml (4,4 mmol) NMI; 2100 ml CCl<sub>4</sub> (1,05 · 10<sup>-3</sup>); 20 min; ohne auszuschütteln eingengt; 50 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1: 611 mg (62%) *rac*-8e/*rac*-9e, 72 mg (8,5%) *rac*-12e und 93 mg (9,5%) *rac*-17b.

1.20.2.3. Unter verschiedenen Bedingungen. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper*.

1.20.2.1. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-8e/*rac*-9e angegeben: DABCO, Et<sub>2</sub>O, 34–37%; DABCO, THF, 29%; DABCO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 43%; DABCO, Toluol, 39%; NMI, Toluol, 51%. Das Diastereoisomerenverhältnis betrug unabhängig von Nucleophil und Lsgm. 3:1 bis 3,5:1 (nach <sup>1</sup>H-NMR).

1.21. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[(9'RS)-9'-hydroxydecyl]-4-methyl-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[(9'RS)-9'-hydroxydecyl]-3-methyl-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)-cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-6j bzw. *rac*-7j). 1.21.1. Herstellung. 1.21.1.1. Formylierung und Sulfidoxidation von *rac*-12h. Aus 1,74 g (4,7 mmol) *rac*-12h (*s. Exper*. 2.2.6) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper*. 1.19.1.1; Chromatographie an 80 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1) 1,52 g (75%) (RS)-Ameisensäure-[9-[2'-hydroxy-5'-methyl-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-methylonyl]ester (*rac*-13d): Schmp. 38–40° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 305 (4430), 274 (1590), 266,5 (1540), 238 (10790). IR (Film): 3305*m* (br., OH); 1720*s* (Formiat-(C=O)); 1610*w*, 1590*m* (arom. C=C); 1295*s*, 1125*s* (SO<sub>2</sub>); 1185*s* (Formiat-(C=O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (*d*, *J* = 6,2, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,29–1,65 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(8)); 2,22 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(5')); 2,58 (*t*, *J* = 7,7, 2 H-C(9)); 4,98–5,08 (*m*, H-C(1)); 7,1 (*m*, H-C(6')); 7,3 (*m*, H-C(3')); 7,48–7,62 (*m*, 2 *m*-*u*. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (*m*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,05 (*s*, HCOO); 9,19 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S (432,6): C 66,64, H 7,45, S 7,41; gef.: C 66,52, H 7,36, S 7,55.

1.21.1.2. Wessely-Oxidation von *rac*-13d nach Methode E: 4,95 g (9,8 mmol) 88% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 12 ml AcOEt/MeOH; 1,55 ml (12,6 mmol) BF<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O; 3,62 g (8,4 mmol) *rac*-13d in 35 ml AcOEt/MeOH; 1,5 h bei 28°; 110 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1: 2,11 g (51%) (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[(9'RS)-9'-formyloxydecyl]-4-methyl-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[(9'RS)-9'-formyloxydecyl]-3-methyl-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-6i bzw. *rac*-7i): IR (Film): 1740*s* (Acetat-(C=O)); 1715*s* (Formiat-(C=O)); 1695*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1655*m*, 1565*m*, 1555*m*, 1540*m* (C=C); 1315*s*, 1145*s* (SO<sub>2</sub>); 1240*s* (Acetat-(C=O)); 1185*s* (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>S (490,6): C 63,65, H 6,98, S 6,53; gef.: C 63,46, H 7,02, S 6,64.

Weiter eluierte man mit Hexan/AcOEt 1:2 1,83 g (47%) *rac*-6j/*rac*-7j: IR (Film): 3540–3200*m* (OH); 1740*s* (Acetat-(C=O)); 1690*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1650*m*, 1585*w*, 1565*m*, 1550*m*, 1540*m* (C=C); 1315*s*, 1145*s* (SO<sub>2</sub>); 1240*s* (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,6): C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 64,78, H 7,40, S 6,75.

1.21.1.3. Deformylierung von *rac*-6i/*rac*-7i. Aus 1,86 g (3,8 mmol) *rac*-6i/*rac*-7i erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper*. 1.2.1.3; Chromatographie an 150 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:2) 1,44 g (82%) *rac*-6j/*rac*-7j neben 306 mg (16%) zurückgewonnenem Edukt *rac*-6i/*rac*-7i.

1.21.2. Bestrahlung von *rac*-6j/*rac*-7j. 1.21.2.1. Nach Methode B. Man vereinigte die Rohprodukte dreier Bestrahlungsansätze. Jeweils 530 mg (1,15 mmol) *rac*-6j/*rac*-7j und 0,14 ml (1,8 mmol) NMI; jeweils 1500 ml Toluol (7,6 · 10<sup>-4</sup>); 15 min; 2mal Ausschütteln mit ges. wässr. NaCl-Lsg.; 250 g Kieselgel, Hexan/AcOEt/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:10:3; 231 mg (14,5%) (2RS,3Z,5E,15RS)- und (2SR,3Z,5E,15RS)-6-Acetoxy-4-methyl-2-(phenylsulfonyl)hexadeca-3,5-dien-15-olid (= (3RS,4Z,6E,16RS)- und (3SR,4Z,6E,16RS)-Essigsäure-[5,16-dimethyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac*-8g bzw. *rac*-9g) im Verhältnis 3,5:1 (nach <sup>1</sup>H-NMR). Zur Ermittlung der anal. Daten trennte man die Diastereoisomeren durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:3, Nucleosil 50-10, Refraktom und 254 nm).

*rac*-8g (*s. Fig. 8*): Schmp. 96–97° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 1745*s* (Acetat-(C=O)); 1725*s* (Lacton-(C=O)); 1670*m*, 1585*w* (C=C); 1325*s*, 1140*s* (SO<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,6): C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 64,91, H 7,24, S 6,79.

Röntgenstrukturanalyse von *rac*-8g (*s. Fig. 9*): C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,61), triklin, *P*<sub>1</sub><sup>-</sup>; *a* = 9.930(3), *b* = 11.200(5), *c* = 13.378(3) Å, α = 66.79(3), β = 67.03(3), γ = 77.03(3)°; *V* = 1254(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, ρ<sub>ber</sub> = 1,226 g/cm<sup>3</sup>; *Enraf*-

*Nonius*-Diffraktometer *CAD4*;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Halbkugel bis  $2\theta = 44^\circ$ ; 2576 unabhängige Reflexe mit  $I > \sigma$ ;  $R(F) = 0.102$ ,  $R_w = 0.117$ , *SDP*-Programmsystem. Die Kristalle waren alle verzwilligt: Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist deshalb relativ ungenau. Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen Nicht-H-Atomen s. *Tab. 5*.

Tab. 5. Bindungsabstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°] von *rac-8g* (s. *Fig. 9*)

| Bindungsabstände [Å] |          | Bindungswinkel [°] |          | Torsionswinkel [°]      |         |
|----------------------|----------|--------------------|----------|-------------------------|---------|
| C(1)–C(2)            | 1,512(5) | O(2)–C(1)–O(1)     | 125,8(3) | C(15)–O(1)–C(1)–O(2)    | – 2,2   |
| C(1)–O(2)            | 1,184(4) | O(2)–C(1)–C(2)     | 123,8(3) | C(15)–O(1)–C(1)–C(2)    | 177,3   |
| C(1)–O(1)            | 1,324(4) | O(1)–C(1)–C(2)     | 110,4(3) | S–C(2)–C(1)–O(2)        | 85,7    |
| C(2)–C(3)            | 1,509(5) | C(1)–C(2)–S        | 108,8(2) | S–C(2)–C(1)–O(1)        | – 93,8  |
| C(2)–S               | 1,810(3) | C(1)–C(2)–C(3)     | 113,1(3) | C(3)–C(2)–C(1)–O(2)     | – 36,7  |
| C(3)–C(4)            | 1,320(4) | S–C(2)–C(3)        | 109,9(2) | C(3)–C(2)–C(1)–O(1)     | 143,8   |
| C(4)–C(5)            | 1,513(5) | C(2)–C(3)–C(4)     | 127,7(3) | S–C(2)–C(3)–C(4)        | 99,3    |
| C(4)–C(19)           | 1,535(5) | C(3)–C(4)–C(5)     | 122,9(3) | C(1)–C(2)–C(3)–C(4)     | – 138,9 |
| C(5)–C(6)            | 1,293(5) | C(3)–C(4)–C(19)    | 120,3(3) | C(5)–C(4)–C(3)–C(2)     | – 0,7   |
| C(6)–C(7)            | 1,498(5) | C(19)–C(4)–C(5)    | 116,2(3) | C(19)–C(4)–C(3)–C(2)    | – 171,9 |
| C(6)–O(3)            | 1,408(4) | C(4)–C(5)–C(6)     | 122,7(4) | C(6)–C(5)–C(4)–C(3)     | 124,2   |
| O(3)–C(17)           | 1,361(4) | C(5)–C(6)–C(7)     | 130,5(4) | C(6)–C(5)–C(4)–C(19)    | – 64,3  |
| C(17)–C(18)          | 1,503(6) | C(5)–C(6)–O(3)     | 117,3(3) | C(7)–C(6)–C(5)–C(4)     | – 7,5   |
| C(17)–O(4)           | 1,180(5) | O(3)–C(6)–C(7)     | 111,7(3) | O(3)–C(6)–C(5)–C(4)     | – 178,5 |
| C(7)–C(8)            | 1,505(6) | O(3)–C(17)–C(18)   | 111,5(4) | C(17)–O(3)–C(6)–C(5)    | – 111,9 |
| C(8)–C(9)            | 1,489(6) | O(3)–C(17)–O(4)    | 123,1(4) | C(17)–O(3)–C(6)–C(7)    | 75,5    |
| C(9)–C(10)           | 1,555(6) | O(4)–C(17)–C(18)   | 125,5(4) | C(6)–O(3)–C(17)–C(18)   | – 174,6 |
| C(10)–C(11)          | 1,510(7) | C(6)–C(7)–C(8)     | 114,8(3) | C(6)–O(3)–C(17)–O(4)    | 6,0     |
| C(11)–C(12)          | 1,563(8) | C(7)–C(8)–C(9)     | 111,5(3) | C(8)–C(7)–C(6)–C(5)     | – 114,8 |
| C(12)–C(13)          | 1,321(7) | C(8)–C(9)–C(10)    | 114,8(4) | C(8)–C(7)–C(6)–O(3)     | 56,6    |
| C(13)–C(14)          | 1,564(7) | C(9)–C(10)–C(11)   | 116,5(4) | C(9)–C(8)–C(7)–C(6)     | 72,8    |
| C(14)–C(15)          | 1,501(5) | C(10)–C(11)–C(12)  | 105,9(5) | C(10)–C(9)–C(8)–C(7)    | – 171,9 |
| C(15)–C(16)          | 1,498(5) | C(11)–C(12)–C(13)  | 115,2(6) | C(11)–C(10)–C(9)–C(8)   | – 168,0 |
| C(15)–O(1)           | 1,480(4) | C(12)–C(13)–C(14)  | 122,4(6) | C(12)–C(11)–C(10)–C(9)  | – 59,9  |
| S–O(5)               | 1,434(2) | C(13)–C(14)–C(15)  | 114,0(4) | C(13)–C(12)–C(11)–C(10) | – 170,2 |
| S–O(6)               | 1,431(2) | C(14)–C(15)–C(16)  | 114,0(3) | C(14)–C(13)–C(12)–C(11) | – 175,3 |
| S–C(20)              | 1,771(4) | C(14)–C(15)–O(1)   | 106,6(3) | C(15)–C(14)–C(13)–C(12) | 65,0    |
|                      |          | O(1)–C(15)–C(16)   | 108,3(3) | C(16)–C(15)–C(14)–C(13) | 166,7   |
|                      |          | C(1)–O(1)–C(15)    | 118,4(3) | O(1)–C(15)–C(14)–C(13)  | – 73,9  |
|                      |          | C(6)–O(3)–C(17)    | 117,2(3) | C(1)–O(1)–C(15)–C(14)   | 156,7   |
|                      |          |                    |          | C(1)–O(1)–C(15)–C(16)   | – 80,2  |
|                      |          | O(5)–S–O(6)        | 119,1(2) | O(6)–S–C(2)–C(1)        | 162,1   |
|                      |          | O(5)–S–C(2)        | 107,8(2) | O(6)–S–C(2)–C(3)        | – 73,6  |
|                      |          | O(5)–S–C(20)       | 109,3(2) | O(5)–S–C(2)–C(1)        | 33,5    |
|                      |          | O(6)–S–C(2)        | 105,9(2) | O(5)–S–C(2)–C(3)        | 157,8   |
|                      |          | O(6)–S–C(20)       | 108,2(2) | C(20)–S–C(2)–C(1)       | – 83,3  |
|                      |          | C(2)–S–C(20)       | 105,5(2) | C(20)–S–C(2)–C(3)       | 41,0    |

*rac-9g*: Schmp. 89–91° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 1745s (Acetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1665m, 1585w (C=C); 1325s, 1115s (SO<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,6): C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 64,78, H 7,33, S 6,84.

Zusätzlich eluierte man 143 mg (9%) (*RS*)-10-[2'-Hydroxy-5'-methyl-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-decanol (*rac-12i*) und 191 mg (12%) Essigsäure-{3-hydroxy-2-[(9'*RS*)-9'-hydroxydecyl]-6-methyl-4-(phenylsulfonyl)-phenyl}ester (*rac-17c*).

*rac-12i*: UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  299 (3540), 275 (1830), 267 (1790), 241 (9500). IR (Film): 3520m, 3310m (br., OH); 1585w (arom. C=C); 1290s, 1125s (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,1, 3 H–C(1)); 1,23–1,59 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 2,23 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(5')); 2,58 (*t*, *J* = 7,7, 2 H–C(10)); 3,8 (*m*, H–C(2)); 7,1 (*m*, H–C(6')); 7,3 (*m*, H–C(4')); 7,48–7,62 (*m*, 2 *m*- u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (*m*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,18 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S (404,6): C 68,28, H 7,97, S 7,93; gef.: C 68,34, H 7,88, S 7,83.

*rac*-**17c**: UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  305 (4360), 274 (1910), 267 (1975), 240 (11760), 221 (20395). IR (Film): 3540*m*, 3290*m* (br., OH); 1760*s* (Acetat-(C=O)); 1605*m*, 1585*m* (arom. C=C); 1240*s* (Acetat-(C=O)); 1285*s*, 1130*s* (SO<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H-C(10'')); 1,21–1,48 (*m*, 2 H-C(2'') bis 2 H-C(8'')); 1,61 (*s*, OH); 2,05 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(6)); 2,33 (*s*, CH<sub>3</sub>COO); 2,5 (*m*, 2 H-C(1'')); 3,8 (*m*, H-C(9'')); 7,38 (*s*, H-C(5)); 7,49–7,64 (*m*, 2 *m*-u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (*m*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,33 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,6): C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 64,81, H 7,42, S 6,78.

1.21.2.2. Unter verschiedenen Bedingungen. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper* 1.21.2.1. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**8g**/*rac*-**9g** sowie an *rac*-**12i** und *rac*-**17c** angegeben: NMI, CCl<sub>4</sub>, 27% u. 35%; NMI, THF, 12% u. 47%; NMI, Et<sub>2</sub>O, 10% u. 42%; NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 9% u. 40%; DABCO, Toluol, 7% u. 28%. Das Diastereoisomerenverhältnis betrug unabhängig von Nucleophil und Lsgm. 3,5:1 (nach <sup>1</sup>H-NMR).

1.22. (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-6-[(10' *RS*)-10'-hydroxyundecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-{1-[(10' *RS*)-10'-hydroxyundecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-**6l** bzw. *rac*-**7l**). 1.22.1. Herstellung. 1.22.1.1. Formylierung und Sulfidoxidation von *rac*-**12j**. Aus 1,37 g (3,7 mmol) *rac*-**12j** (*s. Exper* 2.2.7) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper* 1.19.1.1; Chromatographie an 60 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:2) 1,48 g (93%) (RS)-Ameisensäure-{10-[2'-hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-methyldecyl}ester (*rac*-**13e**): Schmp. 53° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  296 (4400), 275 (2170), 267 (1750), 239 (11560), 220 (17120). IR (KBr): 3360*s* (OH); 1715*s* (Formiat-(C=O)); 1590*m* (arom. C=C); 1280*s*, 1125*s* (SO<sub>2</sub>); 1185*s* (Formiat-(C=O)). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,24–1,70 (*m*, CH<sub>3</sub>-C(1), 2 H-C(2) bis 2 H-C(9)); 2,62 (*wt*, *J* ≈ 7,2, 2 H-C(10)); 5,01 (*m*, H-C(1)); 6,88 (*t*, *J* = 7,8, H-C(5'')); 7,30 (*dd*, *J* = 7,4, 1,6, H-C(6'')); 7,48–7,62 (*m*, H-C(4''), 2 *m*-u. *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,92 (*wd*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,05 (*s*, H-COO); 9,38 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S (456,6): C 66,64, H 7,46, S 7,41; gef.: C 66,60, H 7,40, S 7,35.

1.22.1.2. Wessely-Oxidation von *rac*-**13e** nach Methode E: 1,52 g (2,9 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 0,36 ml (2,9 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 890 mg (1,95 mmol) *rac*-**13e** in 10 ml AcOEt/MeOH; 1,5 h bei RT.; 160 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:2; 655 mg (65%) (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-6-[(10' *RS*)-10'-formyloxyundecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-{1-[(10' *RS*)-10'-formyloxyundecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac*-**6k** bzw. *rac*-**7k**). Für anal. Zwecke reinigte man eine Probe durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 3:2, Nucleosil 50-10, Refraktom. und 254 nm, 20 mg/ml). IR (Film): 1740*s* (Acetat-(C=O)); 1720*s* (Formiat-(C=O)); 1690*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1240*s* (Acetat-(C=O)); 1185*s* (Formiat-(C=O)); 750*s*, 720*s* (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>S (490,6): C 63,65, H 6,99, S 6,54; gef.: C 63,62, H 7,01, S 6,54. Weiter eluierte man 44 mg (5%) leicht verunreinigtes *rac*-**6l**/*rac*-**7l**.

1.22.1.3. Deformylierung von *rac*-**6k**/*rac*-**7k**. Man überführte 411 mg (0,84 mmol) *rac*-**6k**/*rac*-**7k** (analog *Exper* 1.21.3; Chromatographie an 30 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 1:2) in 340 mg (88%) *rac*-**6l**/*rac*-**7l**. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 2:3, 2mal. Recycl.; anal.: Nucleosil 50-10, Refraktom. und 254 nm). IR (Film): 3530*m*, 3400*m* (br., OH); 1740*s* (Acetat-(C=O)); 1680*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1310*s*, 1160*s* (SO<sub>2</sub>); 1240*s* (Acetat-(C=O)); 750*m*, 720*s* (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,6): C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 64,87, H 7,49, S 6,75.

1.22.1.4. Wessely-Oxidation von *rac*-**12k** nach Methode E: 8,29 g (17,4 mmol) 93% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 3,6 ml (29 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 4,69 g (11,6 mmol) (RS)-11-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-undecanol (*rac*-**12k**) in 15 ml AcOEt/MeOH; 3,5 h bei -14°, 45 min -14° bis RT.; 210 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:2; 4,62 g (86%) *rac*-**6l**/*rac*-**7l**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit denjenigen der unter 1.22.1.3 beschriebenen Verbindungen überein. Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S (462,6): C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 64,85, H 7,42, S 6,83.

1.22.2. Bestrahlung von *rac*-**6l**/*rac*-**7l**. 1.22.2.1. Nach Methode C: 938 mg (2,03 mmol) *rac*-**6l**/*rac*-**7l**, 0,24 ml (3,0 mmol) NMI; 1670 ml CCl<sub>4</sub> (1,2·10<sup>-3</sup>); 30 min; 160 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 4:1; 564 mg (60%) (2*RS*,3*Z*,5*E*,16*RS*)- und (2*SR*,3*Z*,5*E*,16*RS*)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)heptadeca-3,5-dien-16-olid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*,17*RS*)- und (3*SR*,4*Z*,6*E*,17*RS*)-Essigsäure-[17-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacycloheptadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac*-**8h** bzw. *rac*-**9h**) im Verhältnis 3:2 (nach <sup>1</sup>H-NMR): Zur Ermittlung der anal. Daten trennte man die Diastereoisomeren durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:3 oder Hexan/Et<sub>2</sub>O 6:4, Nucleosil 50-10, Refraktom. und 254 nm)<sup>21</sup>).

*rac*-**8h**: IR (Film): 1755*s* (Enolacetat-(C=O)); 1735*s* (Lacton-(C=O)); 1665*m*, 1655*m*, 1645*m*, 1610*w*, 1585*w* (C=C); 1320*s*, 1145*s* (SO<sub>2</sub>); 715*m*, 680*m* (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S: 462,6; gef.: 466 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Anal. ber.: C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 65,07, H 7,55, S 6,77.

*rac*-**9h**: Schmp. 102–104° (Et<sub>2</sub>O/Pentan): IR (KBr): 1745*s* (Enolacetat-(C=O)); 1730*s* (Lacton-(C=O)); 1665*m*, 1655*m*, 1615*w*, 1585*w* (C=C); 1325*s*, 1150*s* (SO<sub>2</sub>); 715*m*, 680*m* (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>S: 462,6; gef.: 458 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 64,91, H 7,41, S 6,93; gef.: C 65,04, H 7,38, S 6,76.

1.22.2.2. Unter verschiedenen Bedingungen. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.22.2.1*. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac-8h/rac-9h* angegeben: NMI, Toluol, 43%; NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 41%; DABCO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35%; DABCO, Toluol, 30%, DABCO, Et<sub>2</sub>O, 30%. Das Diastereoisomerenverhältnis betrug unabhängig von Nucleophil und Lsgm. 3:2 (nach <sup>1</sup>H-NMR).

1.23. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[(11'RS)-11'-hydroxydodecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[(11'RS)-11'-hydroxydodecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6o* bzw. *rac-7o*). 1.23.1. Herstellung. 1.23.1.1. Formylierung und Sulfidoxidation von *rac-12m*. Aus 4,00 g (10,3 mmol) *rac-12m* (s. *Exper. 2.2.9*) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper. 1.19.1.1*; Chromatographie an 100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:2) 4,48 g (97%) (RS)-Ameisensäure-{11-[2'-hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-methylundecyl}ester (*rac-13f*): Schmp. 39–41° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 296 (4280), 275 (2110), 267 (1680), 240 (11260), 220 (16700). IR (Film): 3300m (OH); 1720s (Formiat-(C=O)); 1590m (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,24–1,40 (m, CH<sub>3</sub>-C(1), jeweils 2 H-C(3) bis H-C(9)); 1,46–1,65 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(10)); 2,62 (ψt, J ≈ 7,7, 2 H-C(11)); 5,0 (m, H-C(1)); 6,88 (t, J = 7,7, H-C(5')); 7,30 (dd, J = 7,5, 1,3, H-C(6')); 7,49–7,62 (m, H-C(4')), 2 m-H u. p-H von PhSO<sub>2</sub>; 7,94 (ψd, 2 o-H von PhSO<sub>2</sub>); 8,05 (s, HCOO); 9,38 (s, OH). Einstrahlen in m bei 1,46–1,65 ergab bei 2,62 ein s und vereinfachte m bei 5,0. Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>S (446,6): C 67,24, H 7,67, S 7,18; gef.: C 67,16, H 7,61, S 7,30.

1.23.1.2. Wessely-Oxidation von *rac-13f* nach Methode E: 3,73 g (7,4 mmol) 88% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 0,91 ml (7,4 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 2,20 g (4,9 mmol) *rac-13f* in 10 ml AcOEt/MeOH; 1,5 h bei RT.; 160 Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:2; 1,76 g (71%) (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[(11'RS)-11'-formyloxydodecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[(11'RS)-11'-formyloxydodecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6n* bzw. *rac-7n*). Eine anal. Probe reinigte man durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 7:3, Recycl.; anal.: Nucleosil 50-10, Refraktom. und 254 nm). IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1720s (Formiat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1320s, 1160s (SO<sub>2</sub>); 750m, 720m (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>S (504,7): C 64,26, H 7,19, S 6,35; gef.: C 64,16, H 7,15, S 6,33. Weiter eluierte man 417 mg (18%) *rac-6o/rac-7o*. Eine anal. Probe reinigte man durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 2:3, 2mal Recycl.; anal.: Nucleosil 50-10, Refraktom. und 280 nm): IR (Film): 3540m, 3400m (OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1315s, 1160s (SO<sub>2</sub>); 750m, 720m (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>S (476,6): C 65,52, H 7,61, S 6,73; gef.: C 65,34, H 7,61, S 6,73.

1.23.1.3. Deformylierung von *rac-6n/rac-7n*. Man überführte 1,41 g (2,8 mmol) *rac-6n/rac-7n* (analog zu *Exper. 1.2.1.3*; Chromatographie an 100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:2) in 1,15 g (87%) *rac-6o/rac-7o*. Setzte man das Rohprodukt der Wessely-Oxidation zur Deformylierung ein, erhielt man *rac-6o/rac-7o* mit 80% Ausbeute bezogen auf *rac-13f*.

1.23.2. Bestrahlung von *rac-6o/rac-7o*. 1.23.2.1. Nach Methode B<sup>32)</sup>: 499 mg (1,05 mmol) *rac-6o/rac-7o*, 0,13 ml (1,6 mmol) NMI; 800 ml Toluol (1,3·10<sup>-3</sup>); 10 min; 2mal Ausschütteln mit ges. wässr. NaCl-Lsg.<sup>33)</sup>; 35 g Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 5:5:1; 197 mg (40%)<sup>34)</sup> (2RS,3Z,5E,17RS)- und (2SR,3Z,5E,17RS)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)octadeca-3,5-dien-17-olid (= (3RS,4Z,6E,18RS)- und (3SR,4Z,6E,18RS)-Essigsäure-[18-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclooctadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac-8i* bzw. *rac-9i*) im Verhältnis 2,5:1 (nach HPLC). Zur Ermittlung der spektroskopischen Daten trennte man die Diastereoisomeren durch semipräp. HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 3:2, Nucleosil 50-10, 6 ml/min, Refraktom. und 280 nm)<sup>31)</sup>.

*rac-8i*: Schmp. 129–139° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1750s, 1730s (Enolacetat- und Lacton-(C=O)); 1660m, 1655m, 1650m, 1610w, 1585w (C=C); 1320s, 1145s (SO<sub>2</sub>); 715m, 680m (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S: 476,6; gef.: 470 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 65,52, H 7,61, S 6,73; gef.: C 65,64, H 7,53, S 6,77.

*rac-9i*: Schmp. 141–163° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1745s, 1730s (Enolacetat- und Lacton-(C=O)); 1660m, 1655m, 1650m (C=C); 1325s, 1150s (SO<sub>2</sub>); 715m, 680m (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>S: 476,6; gef.: 468 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 65,52, H 7,61, S 6,73; gef.: C 65,57, H 7,50, S 6,66.

1.23.2.2. Nach Methode C: 140 mg (0,29 mmol) *rac-6o/rac-7o*, 0,04 ml (0,5 mmol) NMI; 250 ml CCl<sub>4</sub>, 1,2·10<sup>-3</sup>; 30 min; FC an 15 g Kieselgel, Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/AcOEt 5:5:1: 84 mg (59%)<sup>35)</sup> *rac-8i/rac-9i*.

<sup>32)</sup> Es wurden zwei Nebenprodukte isoliert, bei denen es sich laut <sup>1</sup>H-NMR vermutlich um (RS)-12-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-dodecanol (11%) und Essigsäure-{3-hydroxy-2-[(11'RS)-11'-hydroxydodecyl]-4-(phenylsulfonyl)phenyl}ester (8%) handelt.

<sup>33)</sup> Unterliess man das Ausschütteln des Nucleophils vor dem Entfernen des Lsgm., traten weitere Nebenprodukte auf.

<sup>34)</sup> Im Mittel von drei Ansätzen unter diesen Reaktionsbedingungen betrug die Ausbeute 35%.

<sup>35)</sup> In der enantiomerenreinen Reihe *ent-6o/ent-7o* wurden bei grösseren Ansätzen Ausbeuten an *ent-8i/ent-9i* von 69% erreicht [40].



1.23.2.3. *Unter verschiedenen Bedingungen.* Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.23.2.1.* Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac-8i/rac-9i* angegeben: NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 35%; DABCO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30%; DABCO, Et<sub>2</sub>O, 20%; DABCO, Toluol, 20%; NMI, THF, 20%. Das Diastereomerenverhältnis betrug unabhängig von Nucleophil und Lsgm. 2,5:1 (nach <sup>1</sup>H-NMR).

1.24. (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-[ (12'*RS*)-12'-hydroxytridecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-[1-(12'*RS*)-12'-hydroxytridecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-6p* bzw. *rac-7p*). 1.24.1. *Herstellung durch Wessely-Oxidation von rac-12n nach Methode E:* 5,41 g (10,2 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 2,10 ml (17 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 2,92 g (6,75 mmol) *rac-12n* (s. *Exper. 2.2.10*) in 10 ml AcOEt/MeOH; 2,5 h bei 0°, 20 min 0° bis 10°; 260 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:2, 2,54 g (77%) *rac-6p/rac-7p*. Eine anal. Probe reinigte man durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:13, 2mal. Recycl.; anal.: i-Hexan/AcOEt 1:1, *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm). IR (Film): 3540*m*, 3440*m* (br., OH); 1740*s* (Acetat-(C=O)); 1690*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1320*s*, 1160*s* (SO<sub>2</sub>); 1240*s* (Acetat-(C—O)); 750*m*, 720*s* (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>S (490,7): C 66,09, H 7,81, S 6,53; gef.: C 65,86, H 7,85, S 6,38.

1.24.2. *Bestrahlung von rac-6p/rac-7p.* 1.24.2.1. *Nach Methode C:* 132 mg (0,27 mmol) *rac-6p/rac-7p*, 24 µl (0,3 mmol) NMI; 260 ml CCl<sub>4</sub> (10<sup>-3</sup>); 30 min; 40 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:1; 77 mg (58%) (2*RS*,3*Z*,5*E*,18*RS*)- und (2*SR*,3*Z*,5*E*,18*RS*)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)nonadeca-3,5-dien-18-olid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*,19*RS*)- und (3*SR*,4*Z*,6*E*,19*RS*)-Essigsäure-[19-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclononadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac-8j* bzw. *rac-9j*) im Verhältnis 4:3 (nach <sup>1</sup>H-NMR). Für die anal. Daten wurden die Diastereoisomeren mehrerer Ansätze durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOEt 4:1, *Nucleosil 50-10*, anal.: i-Hexan/AcOEt 5:1, *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm) getrennt.

*rac-8j*: Schmp. 125–135° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1755*s* (Enolacetat-(C=O)); 1735*s* (Lacton-(C=O)); 1665*m*, 1655*m*, 1645*m*, 1610*w*, 1585*w* (C=C); 1320*s*, 1145*s* (SO<sub>2</sub>); 715*m*, 685*m* (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>S: 490,7; gef.: 478 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 66,09, H 7,81, S 6,53; gef.: C 66,10, H 7,69, S 6,67.

*rac-9j*: Schmp. 131–153° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1745*s* (Enolacetat-(C=O)); 1725*s* (Lacton-(C=O)); 1660*m*, 1655*m*, 1585*w* (C=C); 1325*s*, 1150*s* (SO<sub>2</sub>); 715*m*, 680*m* (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>S: 490,7; gef.: 492 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 66,09, H 7,81, S 6,53; gef.: C 66,24, H 7,71, S 6,40.

1.24.2.2. *Unter verschiedenen Bedingungen.* Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.24.2.1.* Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac-8j/rac-9j* angegeben: NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 43%; NMI, Toluol, 40%; DABCO, Toluol, 38%; DABCO, CCl<sub>4</sub>, 36%; DABCO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 31%; DABCO, Et<sub>2</sub>O, 22%. Das Diastereoisomerenverhältnis betrug unabhängig von Nucleophil und Lsgm. 4:3 (laut <sup>1</sup>H-NMR).

1.25. (6*RS*)- und (6*SR*)-6-Acetoxy-6-[(13'*RS*)-13'-hydroxytetradecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1*RS*)- und (1*SR*)-Essigsäure-[1-(13'*RS*)-13'-hydroxytetradecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-6q* bzw. *rac-7q*). 1.25.1. *Herstellung durch Wessely-Oxidation von rac-12o nach Methode E:* 5,70 g (10,9 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 2,24 ml (18,2 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 3,15 g (7,05 mmol) *rac-12o* (s. *Exper. 2.2.11*) in 10 ml AcOEt/MeOH; 2,5 h bei 0°, 20 min 0° bis 10°; 260 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:2; 2,70 g (76%) *rac-6q/rac-7q*. Für anal. Zwecke reinigte man eine Probe durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 1:1, Recycl.; anal.: *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm). IR (Film): 3540*m*, 3300*m* (br., OH); 1740*s* (Acetat-(C=O)); 1690*s* (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1320*s*, 1160*s* (SO<sub>2</sub>); 1240*s* (Acetat-(C—O)); 750*m*, 720*s* (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>S (504,7): C 66,64, H 7,99, S 6,35; gef.: C 66,55, H 7,84, S 6,26.

1.25.2. *Bestrahlung von rac-6q/rac-7q.* 1.25.2.1. *Nach Methode C in CCl<sub>4</sub>.* 568 mg (1,13 mmol) *rac-6q/rac-7q*, 135 µl (1,7 mmol) NMI; 1120 ml CCl<sub>4</sub> (10<sup>-3</sup>); 30 min; 80 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:1; 361 mg (64%) (2*RS*,3*Z*,5*E*,19*RS*)- und (2*SR*,3*Z*,5*E*,19*RS*)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)icosa-3,5-dien-19-olid (= (3*RS*,4*Z*,6*E*,20*RS*)- und (3*SR*,4*Z*,6*E*,20*RS*)-Essigsäure-[20-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacycloicosa-4,6-dien-7-yl]ester; *rac-8k* bzw. *rac-9k*) im Verhältnis 4:3. Trennung der Diastereoisomeren gelang durch semipräp. HPLC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 3:2, *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm).

*rac-8k*: Schmp. 116–136° (Et<sub>2</sub>O/Pentan): IR (KBr): 1750*s* (Enolacetat-(C=O)); 1735*s* (Lacton-(C=O)); 1660*m*, 1655*m*, 1610*w*, 1585*w* (C=C); 1320*s*, 1145*s* (SO<sub>2</sub>); 715*m*, 685*m* (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>S: 504,7; gef.: 505 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 66,64, H 7,99, S 6,35; gef.: C 66,74, H 7,89, S 6,45.

*rac-9k*: Schmp. 112–130° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1745*s* (Acetat-(C=O)); 1725*s* (Lacton-(C=O)); 1660*m*, 1655*m*, 1605*w*, 1585*w* (C=C); 1325*s*, 1150*s* (SO<sub>2</sub>); 715*m*, 680*m* (monosubst. Benzol). Molmasse ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>S: 504,7; gef.: 498 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 66,64, H 7,99, S 6,35; gef.: C 66,70, H 7,83, S 6,37.

In einer 2. Fraktion (Chromatographie s. o.) eluierte man 50 mg (10%) *rac-12o*. Eine anal. Probe wurde durch präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 2:1) gereinigt. Schmp. 57–58° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). Die spektroskopischen Daten stimm-

ten mit denen einer authentischen Vergleichsverbindung überein (s. *Exper.* 2.2.11.6). Anal. ber. für  $C_{26}H_{38}O_4S$  (446,7): C 69,92, H 8,58, S 7,18; gef.: C 69,84, H 8,42, S 7,05.

1.25.2.2. *Nach Methode C in  $CH_2Cl_2$* : 85 mg (0,17 mmol) *rac-6q/rac-7q*, 20  $\mu$ l (0,25 mmol) NMI; 170 ml  $CH_2Cl_2$  ( $10^{-3}$ ); 30 min; 20 g Kieselgel, 40 ml Cyclohexan, dann Cyclohexan/AcOEt 3:1: 37 mg (45%) *rac-8k/rac-9k* im Verhältnis 4:3 (nach  $^1H$ -NMR).

1.26 (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[ (9' RS)-9'-hydroxydecyl]-4-methyl-2-(methylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[ (9' RS)-9'-hydroxydecyl]-3-methyl-5-(methylsulfonyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6h* bzw. *rac-7h*). 1.26.1.1. *Formylierung und Sulfidoxidation von rac-12f*. Aus 424 mg (1,37 mmol) *rac-12f* (s. *Exper.* 2.2.5) erhielt man (nach den Bedingungen von *Exper.* 1.19.1.1; Chromatographie an 40 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 6:1) 482 mg (95%) (RS)-Ameisensäure-{9-[2'-hydroxy-5'-methyl-3'-(methylsulfonyl)phenyl]-1-methylonyl}ester (*rac-13c*): Schmp. 66–67° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  295,5 (4250), 223 (6935). IR (KBr): 3300s (br., OH); 1720s (Formiat-(C=O)); 1615w, 1595m (arom. C=C); 1290s, 1100s (SO<sub>2</sub>); 1190s (Formiat-(C=O)).  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25 (d, *J* = 6,4, CH<sub>3</sub>-C(1)); 1,26–1,60 (m, jeweils 2 H-C(2) bis H-C(8)); 2,29 (s, CH<sub>3</sub>-C(5')); 2,61 (t, *J* = 7,7, 2 H-C(9)); 3,10 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 5,0 (m, H-C(1)); 7,19 (d, *J* = 2,2, H-C(6')); 7,31 (d, *J* = 2,2, H-C(4')); 8,05 (s, HCOO); 8,77 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>S (370,5): C 61,59, H 8,16, S 8,65; gef.: C 61,47, H 8,07, S 8,74.

1.26.1.2. *Wessely-Oxidation von rac-13c nach Methode E*: 1,15 g (2,4 mmol) 93% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 0,40 ml (3,2 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 810 mg (2,18 mmol) *rac-13c* in 20 ml AcOEt/MeOH; 20 min bei RT.; 120 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 1:1; 692 mg (74%) (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[ (9' RS)-9'-formyloxydecyl]-5-methyl-2-(methylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[ (9' RS)-9'-formyloxydecyl]-3-methyl-5-(methylsulfonyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6g* bzw. *rac-7g*): IR (Film): 1740s (Acetat-(C=O)); 1715s (Formiat-(C=O)); 1685s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1650m (C=C); 1310s, 1130s (SO<sub>2</sub>); 1235s (Acetat-(C=O)); 1180s (Formiat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>S (428,6): C 58,86, H 7,53, S 7,48; gef.: C 58,65, H 7,63, S 7,39.

Weiter eluierte man 184 mg (21%) *rac-6h/rac-7h*: Schmp. 88–89° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 3520m (OH); 1735s (Acetat-(C=O)); 1685s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1655m (C=C); 1365s, 1130s (SO<sub>2</sub>); 1245s (Acetat-(C=O)). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S (400,5): C 59,97, H 8,05, S 8,00; gef.: C 60,08, H 7,97, S 7,93.

1.26.1.3. *Deformylierung von rac-6g/rac-7g*. Man überführte 407 mg (0,95 mmol) *rac-6g/rac-7g* (nach den Bedingungen von *Exper.* 1.2.1.3; Chromatographie an 50 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:2) in 323 mg (85%) *rac-6h/rac-7h*.

1.26.2. *Bestrahlung von rac-6h/rac-7h*. 1.26.2.1. *Nach Methode C*: 105 mg (0,26 mmol) *rac-6h/rac-7h*, 41  $\mu$ l (0,52 mmol) NMI; 350 ml CCl<sub>4</sub> ( $7,5 \times 10^{-4}$ ); 20 min; ohne vorheriges Ausschütteln eingengt; 40 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 1:1; 21 mg (26%) (2RS,3Z,5E,15RS)- und (2SR,3Z,5E,15RS)-6-Acetoxy-4-methyl-2-(methylsulfonyl)hexadeca-3,5-dien-15-olid (= (3RS,4Z,6E,16RS)- und (3SR,4Z,6E,16RS)-Essigsäure-[5,16-dimethyl-3-(methylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclohexadeca-4,6-dien-7-yl]ester; *rac-8f* bzw. *rac-9f*) im Verhältnis 3,5:1 ( $^1H$ -NMR). Für anal. Zwecke trennte man die Diastereoisomeren durch semipräp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 3:2, Nucleosil 50-10, Refraktom. und 280 nm).

*rac-8f*: Schmp. 66–67° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 1745s (Acetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1670m (C=C); 1290s, 1105s (SO<sub>2</sub>). Molmasse ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S: 400,5; gef.: 390 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 59,97, H 8,05, S 8,00; gef.: C 59,75, H 7,93, S 8,16.

*rac-9f*: Schmp. 60–61° (Et<sub>2</sub>O/Hexan): IR (KBr): 1745s (Acetat-(C=O)); 1730s (Lacton-(C=O)); 1670m (C=C); 1290s, 1105s (SO<sub>2</sub>). Molmasse ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S: 400,5; gef.: 396 (CHCl<sub>3</sub>). Anal. ber.: C 59,97, H 8,05, S 8,00; gef.: C 60,08, H 8,07, S 7,90.

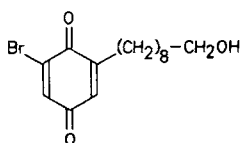
Weiter eluierte man 13 mg (15%) (RS)-10-[2'-Hydroxy-5'-methyl-3'-(methylsulfonyl)phenyl]-2-decanol (*rac-12g*) und 32 mg (30%) Essigsäure-{3-hydroxy-2-[ (9' RS)-9'-hydroxydecyl]-6-methyl-4-(methylsulfonyl)phenyl}-ester (*rac-17d*).

*rac-12g*: Schmp. 48,5–50° (Et<sub>2</sub>O/Hexan): UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  295 (4205), 223,5 (6930); IR (KBr): 3260m (OH); 1605m, 1580m (arom. C=C); 1280s, 1105s (SO<sub>2</sub>).  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,1, 3 H-C(1)); 1,22–1,75 (m, jeweils 2 H-C(3) bis H-C(9), OH); 2,29 (s, CH<sub>3</sub>-C(5')); 2,61 (t, *J* = 7,7, 2 H-C(10)); 3,10 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,8 (m, H-C(2)); 7,19 (m, H-C(6')); 7,31 (m, H-C(4')); 8,77 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>S (342,5): C 63,12, H 8,83, S 9,36; gef.: C 63,01, H 8,67, S 9,25.

*rac-17d*: Schmp. 47–48° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  290 (3590), 223,5 (7680). IR (KBr): 3280s (OH); 1750s (Acetat-(C=O)); 1610m, 1585m (arom. C=C); 1275s, 1100s (SO<sub>2</sub>).  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,1, 3 H-C(10)); 1,21–1,63 (m, jeweils 2 H-C(2') bis H-C(8'), OH); 2,12 (s, CH<sub>3</sub>COO); 2,37 (s, CH<sub>3</sub>-C(6)); 2,5 (m, 2 H-C(1')); 3,11 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,8 (m, H-C(9')); 7,41 (s, H-C(5)); 8,91 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>S (400,5): C 59,57, H 8,05, S 8,00; gef.: C 59,94, H 8,00, S 7,83.

1.26.2.2. Unter verschiedenen Bedingungen. Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper.* 1.26.2.1. Der Reihe nach sind anschliessend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac-8f/rac-9f* sowie den Phenolen *rac-12g/rac-17d* angegeben: NMI, Toluol, 14% u. 24%; NMI; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 11% u. 41%; NMI, Et<sub>2</sub>O, 7% und 52%. Das Diastereoisomerenverhältnis betrug unabhängig von Nucleophil und Lsgm. 3,5:1 (laut <sup>1</sup>H-NMR), das Verhältnis der Phenole schwankte zwischen 1:2 und 1:3,5.

1.27. (RS)-6-Acetoxy-2-brom-6-(9'-hydroxynonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (RS)-Essigsäure-[5-brom-1-(9'-hydroxynonyl)-6-oxocyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac-1t*). 1.27.1. Herstellung durch Wessely-Oxidation von **101** nach Methode E: 10,0 g (19,1 mmol) 85% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 15 ml AcOEt/MeOH; 2,40 ml (19,1 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 3,99 g (12,7 mmol) **101** (s. *Exper.* 2.1.9) in 22 ml AcOEt/MeOH; 90 min 30° bis RT.; 80 g Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 4:1: 616 mg (15%) 2-Brom-6-(9'-hydroxynonyl)-1,4-benzochinon (**42**): Schmp. 66–67° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 269 (12753). IR (KBr): 3380s (br., OH); 1680s, 1655s, 1630s, 1590s (Chinon-(C=O), C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,59 (*m*, 2 H–C(2') bis 2 H–C(8'), OH); 2,48 (*dt*, *J* = 8,2, 1,3, 2 H–C(1')), 3,64 (*t*, *J* = 6,6, 2 H–C(9')), 6,5 (*m*, H–C(5)); 7,24 (*d*, *J* = 2,4, H–C(3)). Einstrahlen in *d* bei 7,24 ergab für *m* bei 6,6 ein *d*. Einstrahlen in *m* bei 6,6 ergab für *d* bei 7,24 ein *s* und für *dt* bei 2,48 ein *t*. Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>3</sub> (329,2): C 54,72, H 6,43, Br 24,27; gef.: C 54,66, H 6,34, Br 24,47.

**42**

Mit Hexan/AcOEt 4:1 eluierte man 2,70 g (57%) zersetzliches *rac-1t*. Für anal. Zwecke reinigte man eine Probe durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 1:1; anal.: Nucleosil 50-10, Refraktom. und 254 nm) und anschliessende präp. SC (Cyclohexan/AcOEt 1:1, 2mal Entwickeln, mit Et<sub>2</sub>O eluiert; vor dem Auftragen der Substanz wurde die Platte einmal im Laufmittelgemisch entwickelt). IR (Film): 3580–3200s (OH); 1735s (Acetat-(C=O)); 1685s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1635w (C=C); 1235s (Acetat-(C–O)). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>4</sub> (373,3): C 54,70, H 6,75, Br 21,41; gef.: C 54,81, H 6,84, Br 21,64.

1.27.2. Bestrahlung von *rac-1t* nach Methode C<sup>36</sup>): 108 mg (0,29 mmol) *rac-1t*, 31 µl (0,39 mmol) NMI; 300 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10<sup>–3</sup>); 20 min; 12 g Kieselgel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1; 51 mg (47%) (2RS,3Z,5E)-6-Acetoxy-2-brompentadeca-3,5-dien-15-olid (= (3RS,4Z,6E)-Essigsäure-(3-brom-2-oxo-1-oxahexadeca-4,6-dien-7-yl)ester; *rac-5g*): Schmp. 69–70° (Pentan). IR (KBr): 1755s, 1750s (Enolacetat- und Lacton-(C=O)); 1650m, 1605m (C=C). Molmasse ber. für C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>4</sub>: 373,3; gef.: 370 (CHCl<sub>3</sub>). MS: 373 (*M*<sup>+</sup>), 250 (*M*<sup>+</sup> – 123). Anal. ber.: C 54,70, H 6,75, Br 21,41; gef.: C 54,77, H 6,58, Br 21,25.

1.28. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[(17'RS)-17'-hydroxyoctadecyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-{1-[(17'RS)-17'-hydroxyoctadecyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl}ester; *rac-6r* bzw. *rac-7r*). 1.28.1. Herstellung durch Wessely-Oxidation von *rac-12p* nach Methode E: 2,01 g (4,53 mmol) 88% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 18 ml AcOEt/MeOH; 0,53 ml (4,30 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 760 mg (1,51 mmol) *rac-12p* (s. *Exper.* 2.2.12) in 18 ml AcOEt/MeOH; BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O u. Phenolzugabe bei –25°; 2 h –25°, 2 h –25° bis RT.; FC an 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1); 539 mg (0,96 mmol; 65%) erstarrtes *rac-6r/rac-7r* sowie 100 mg (6%) unumgesetztes Edukt *rac-12p*. Analysenreines *rac-6r/rac-7r* erhielt man durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan. Schmp. 50–52°. IR (KBr): 3450m (br., OH); 1740s (Acetat-(C=O)); 1690s (konj.-unges. 6Ring-Keton); 1550m, 1540m (arom. C=C); 1315s, 1155s (SO<sub>2</sub>); 1235s (Acetat-(C–O)); 750m, 720m, 675m (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>S (560,8): C 68,54, H 8,63, S 5,72; gef.: C 68,38, H 8,58, S 5,59.

1.28.2. Bestrahlung von *rac-6r/rac-7r*. 1.28.2.1. Nach Methode C<sup>37</sup>): 110 mg (0,20 mmol) *rac-6r/rac-7r*, 24 µl (0,31 mmol) NMI, 250 ml CCl<sub>4</sub>; 0,8 · 10<sup>–3</sup>M; 15 min; Chromatographie an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1): 72,6

<sup>36</sup>) Man isolierte eine weitere Produktkomponente, bei der es sich laut <sup>1</sup>H-NMR und durch Vergleich mit authentischem Material (s. [1]) um ein Gemisch von (2Z,4E)-, (2E,4Z)- und (2E,4E)-6-Oxopentadeca-2,4-dienolid handelte, Zersetzungsprodukte des labilen *rac-5g*. Die Cyclisierungsausbeute von *rac-1t* liegt in CCl<sub>4</sub> bei ca. 77%.

<sup>37</sup>) Als polare Nebenprodukte der Bestrahlung liessen sich *rac-12p* sowie Essigsäure-{3-hydroxy-2-[(17'RS)-17'-hydroxyoctadecyl]-4-(phenylsulfonyl)phenyl}ester nachweisen.

mg (0,13 mmol; 66%) (2RS,3Z,5E,23RS)- und (2SR,3Z,5E,23RS)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)tetracos-3,5-dien-23-olid (= 3RS,4Z,6E,24RS)- und (3SR,4Z,6E,24RS)-Essigsäure-[24-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclotetracos-4,6-dien-7-yl]ester; *rac*-**8l** bzw. *rac*-**9l**) im Verhältnis von 1,4:1 (<sup>1</sup>H-NMR). Zur Ermittlung der charakteristischen Daten trennte man die Diastereoisomeren mehrerer Ansätze durch semi-präp. HPLC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:4,3, *Nucleosil 50-10*, Refraktom. und 254 nm) und kristallisierte aus Et<sub>2</sub>O/Pentan<sup>31</sup>).

*rac*-**8l** (unpolareres Isomer) Schmp. 79–80° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1745s (Enolacetat); 1735s (Lacton-C=O); 1660w, 1650w (C=C); 1325s, 1145s (SO<sub>2</sub>); 1220m (Acetat-C=O). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>S (560,8): C 68,54, H 8,63, S 5,72; gef.: C 68,69, H 8,62, S 5,66.

*rac*-**9l** (polareres Isomer): Schmp. 80–85° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1745s (Enolacetat); 1735s (Lacton-C=O); 1655w, 1645w (C=C); 1310s, 1140s (SO<sub>2</sub>); 1200m (Acetat-C=O). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>S (560,8): C 68,54, H 8,63, S 5,72; gef.: C 68,71, H 8,71, S 5,58.

1.28.2.2. *Unter verschiedenen Bedingungen.* Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.28.2.1*. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**8l**/*rac*-**9l** angegeben: NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 50%; DABCO, Et<sub>2</sub>O 30%; NMI, Et<sub>2</sub>O 68%<sup>38</sup>); NMI, Toluol 43%.

1.29. (6RS)- und (6SR)-6-Acetoxy-6-[21'RS]-21'-hydroxydocosanyl]-2-(phenylsulfonyl)-2,4-cyclohexadien-1-on (= (1RS)- und (1SR)-Essigsäure-[1-(21'RS)-21'-hydroxydocosanyl]-6-oxo-5-(phenylsulfonyl)cyclohexa-2,4-dienyl]ester; *rac*-**6s** bzw. *rac*-**7s**). 1.29.1. *Herstellung durch Wessely Oxidation von rac*-**12q** nach Methode E: 3,25 g (6,45 mmol) 88% Pb(OAc)<sub>4</sub> in 10 ml AcOEt/MeOH; 1,65 ml (13,4 mmol) BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O; 3,00 g (5,37 mmol) *rac*-**12q** (s. *Exper. 2.2.13*) in 10 ml AcOEt/MeOH; BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O und Phenolzugabe bei –25°; 2 h bei –25°, dann 2 h –25° bis RT.; FC an 100 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1); 1,87 g (3,03 mmol, 57%) *rac*-**6s**/*rac*-**7s** als gelber Feststoff. Für anal. Zwecke wurde aus Et<sub>2</sub>O/Hexan kristallisiert. Schmp. 68°. IR (KBr): 3540–3300m (br., OH); 1740m (Acetat-C=O); 1690m (konj.-unges. 6Ringketon); 1650w (C=C); 1310m, 1140m (SO<sub>2</sub>); 1240s (Acetat-C=O); 750m, 720m, 680m (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>S (616,9): C 70,09, H 9,15, S 5,20; gef.: C 70,05, H 9,12, S 5,10.

1.29.2. *Bestrahlung von rac*-**6s**/*rac*-**7s**. 1.29.2.1. *Nach Methode C*: 85,1 mg (0,138 mmol) *rac*-**6s**/*rac*-**7s**; 25 µl (0,314 mmol) NMI; 250 ml CCl<sub>4</sub>; 0,55·10<sup>–3</sup>W; 20 min; Chromatographie an 50 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 2:1): 44,6 mg (0,072 mmol; 53%) (2RS,3Z,5E,27RS)- und (2SR,3Z,5E,27RS)-6-Acetoxy-2-(phenylsulfonyl)-octacos-3,5-dien-27-olid (= (3RS,4Z,6E,28RS)- und (3SR,4Z,6E,28RS)-Essigsäure-[28-methyl-3-(phenylsulfonyl)-2-oxo-1-oxacyclooctacos-4,6-dien-7-yl]ester; *rac*-**8m** bzw. *rac*-**9m**) im Verhältnis von 1,5:1 (<sup>1</sup>H-NMR). Durch semi-präp. HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1,2:3,4, *Nucleosil 50-10*, 254 nm und Refraktom.) konnten die Diastereoisomeren getrennt werden<sup>31</sup>).

*rac*-**8m** (unpolareres Isomer): Schmp. 90–91° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (KBr): 1755s (Enolacetat); 1730s (Lacton-C=O); 1650m (C=C); 1325s, 1130m (SO<sub>2</sub>); 1210–1170s (C=O); 720s, 680s (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>S (616,9): C 70,09, H 9,15, S 5,20; gef.: C 70,26, H 9,22, S 5,05.

*rac*-**9m** (polareres Isomer): Schmp. 45° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). IR (Film): 1755s (Enolacetat); 1730s (Lacton-C=O); 1655m (C=C); 1325s, 1140s (SO<sub>2</sub>); 1210s (C=O); 720m, 680s (monosubst. Benzol). Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>S (616,9): C 70,09, H 9,15, S 5,20; gef.: C 70,32, H 9,30, S 5,20.

Zusätzlich eluierte man 15 mg (19%) *rac*-**12q** und 8 mg (8%) Essigsäure-{3-hydroxy-2-[21'RS]-21'-hydroxydocosanyl]-4-(phenylsulfonyl)phenyl}ester (*rac*-**17e**).

*rac*-**12q**: IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprachen denen einer Vergleichsprobe (s. *Exper. 2.2.13.8*). Anal. ber. für C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>S (558,9): C 73,07, H 9,74, S 5,74; gef.: C 73,02, H 9,51, S 5,56.

*rac*-**17e**: Schmp. 43° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 291 (4150), 274 (3280), 266,5 (3320), 242,5 (11 630), 220,5 (17 430). IR (KBr): 3450m, 3300m (br., OH); 1750m (Acetat-C=O); 1585m (arom. C=C); 1290s, 1140s (SO<sub>2</sub>); 1240s (Acetat-C=O); 745m, 720m, 680m (mono- und 1,2,3,4-tetrasubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, J = 6,1, 3 H–C(22')); 1,25–1,54 (m, 2 H–C(2') bis 2 H–C(20'), OH); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>COO); 2,52 (t, J = 7,9, 2 H–C(1')); 3,8 (m, H–C(21')); 6,71 (d, H–C(6)); 7,5 (m, H–C(5), 2 m-H u. p-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,9 (m, 2 o-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,53 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub>S (616,9): C 70,09, H 9,15, S 5,20; gef.: C 69,98, H 9,24, S 5,07.

1.29.2.2. *Unter verschiedenen Bedingungen.* Durchführung und Aufarbeitung erfolgte analog zu *Exper. 1.29.2.1*. Der Reihe nach sind nachfolgend das verwendete Nucleophil, das Lsgm. und die chem. Ausbeute an *rac*-**8m**/*rac*-**9m** angegeben: NMI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 52%; DABCO, Et<sub>2</sub>O 27%; NMI, Et<sub>2</sub>O 41%; NMI, Toluol 40%.

**2. Herstellung von Phenolen.** – 2.0. *Zur Alkylierung bzw. Thioalkylierung von (Methoxymethoxy-benzol)-Verbindungen. Methode F.* In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Septum, Innenthermometer und Tropftrichter legte man unter Ar eine Lsg. von BuLi in Hexan vor (Spritze) und gab unter Kühlung mit einem Eisbad und

<sup>38</sup>) Hier traten grössere Ausbeuteschwankungen auf.

magnetischem Rühren TMEDA zu. Ein anfänglich auftretender Niederschlag löste sich bei weiterer Zugabe wieder auf. Anschliessend setzte man bei 0° die (Methoxymethoxy-benzol)-Verbindung langsam zu, wobei ein schmutzgelber Niederschlag des Li-Salzes entstand, der durch Zugabe von H<sub>2</sub>O-freiem THF weitgehend aufgelöst wurde. Man liess die bräunliche Lsg. 0,5 bis 1 h bei 0 bis 5° rühren und tropfte dann eine Lsg. des Alkylierungs- bzw. Thioalkylierungsreagenzes in H<sub>2</sub>O-freiem THF langsam zu. Nach 12 bis 18 h Rühren bei RT. entfernte man das THF i. V. und verteilte den Rückstand zwischen Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O. Die wässr. Phase wurde 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Im Fall der Thioalkylierung wusch man die Et<sub>2</sub>O-Phase mehrfach mit 1N NaOH und 1mal mit ges. wässr. NaCl-Lsg. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) destillierte man den Et<sub>2</sub>O i. RV. ab. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie unter den einzelnen Experimenten beschrieben. Die Angaben bei den Einzelvorschriften beziehen sich der Reihe nach auf Volumen (ml) und Molarität der BuLi-Lsg.; Einwaage an TMEDA, (Methoxymethoxy)aromat; ml THF; Einwaagen an Alkylierungs- bzw. Thiophenylieierungsreagenz in ml THF.

2.1. Mit unverzweigter Seitenkette. 2.1.1. Herstellung von 2-(4'-Hydroxybutyl)phenol (**10c**): Zu einer eiskalten Lsg. von 20,4 g (0,11 mol) 4-(2'-Hydroxyphenyl)buttersäure-methylester (**19a**) (Herstellung aus 1-Tetralon mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> s. [43]; analog zu Exper. 2.1.2.1 in 100 ml Ethyl-vinyl-ether gab man 1 ml CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H und liess die Mischung über Nacht bei RT. stehen. Dann verdünnte man mit Et<sub>2</sub>O und schüttelte mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. aus. Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lsgm. i. V. lieferten 25 g (89%) öliges ethoxyethyl-geschütztes **19a** (IR (Film): 1735s (Ester-(C=O)). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,07 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,43 (d, CH<sub>3</sub>CHO); 1,7–2,85 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(4)); 3,3–3,9 (m, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O); 3,6 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,39 (q, CH<sub>3</sub>CHO); 6,7–7,2 (m, H–C(3') bis H–C(6')) das ohne weitere Reinigung verwendet wurde. In einem 2-l-Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Tropfrichter und Rückflusskühler versehen war, legte man eine Suspension von 8,6 g (0,23 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 500 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF unter N<sub>2</sub> vor und tropfte eine Lsg. von 58,1 g (0,22 mol) ethoxyethyl-geschütztem **19a** in THF so zügig zu, dass die Mischung leicht siedete. Nach 4–5 h Erhitzen unter Rückfluss hydrolysierte man durch vorsichtiges Zutropfen von zunächst 50 und dann 500 ml H<sub>2</sub>O, wobei die Apparatur mit N<sub>2</sub> gespült wurde. Man löste den entstandenen Niederschlag durch Versetzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, trennte nach Zusatz von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die Phasen, extrahierte die wässr. Lsg. mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und wusch die vereinigten org. Phasen nacheinander mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Entfernen des Lsgm. löste man den Rückstand in 100 ml 10% methanolischer HCl und erhitze 1 h unter Rückfluss. Dann arbeitete man wie zuvor beschrieben auf und destillierte das Rohprodukt im Kugelrohr (Badtemp. 150–180°/0,09 Torr): 24,6 g (60% bezogen auf **19a**) öliges **10c**. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 273 (2360). IR (Film): 3300s (br., OH); 1235s (Alkohol-(C–O)); 745s (o-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,54–1,72 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 2,5 (br. s, aliph. OH); 2,64 (t, J = 7,2, 2 H–C(4)); 3,71 (t, J = 6,1, 2 H–C(1)); 6,7 (br. s, arom. OH); 6,7–6,86, 7,02–7,09 (2 m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166,2): C 72,26, H 8,49; gef.: C 72,08, H 8,29.

2.1.2. Herstellung von 2-(5'-Hydroxypentyl)phenol (**10d**). 2.1.2.1. 5-(2'-Hydroxyphenyl)pentansäure-methylester (**19b**). Zu einer gerührten Lsg. von 45,7 g (0,285 mol) Benzosuberone (Aldrich) in 590 ml MeOH tropfte man bei 5–18° Kolben-Innentemp. 182 g (1,9 mol) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Innerhalb 1 h gab man 155 g (0,57 mol) K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> portionsweise zu, wobei die Temp. durch gelegentliches Kühlen bei 16–24° gehalten wurde. Man rührte bis zum Abklingen der exothermen Reaktion, saugte die ausgefallenen Salze ab und extrahierte das Filtrat nach Zugabe von H<sub>2</sub>O mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die org. Phase wurde nacheinander mit ges. wässr. NaHSO<sub>3</sub>-, NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lsgm. i. V. entfernt. Kugelrohrdestillation (Badtemp. 170°/0,05 Torr) lieferte 47,5 g (80%) **19b** als gelbl. Öl. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. SC (Petrolether/AcOEt 3:1). IR (Film): 3410s (OH); 1710s (Ester-CO); 750s (o-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,59–1,72 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 2,36 (t, J = 7,2, 2 H–C(5)); 2,62 (t, J = 7,1, 2 H–C(2)); 3,66 (s, CH<sub>3</sub>O); 6,10 (s, OH); 6,74–6,85, 7,0–7,09 (2 m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (208,3): C 69,21, H 7,74; gef.: C 68,98, H 7,61.

2.1.2.2. Reduktion von **19b** zu **10d** (analog Exper. 2.1.1): 46,0 g (0,22 mol) **19b**, 200 ml Ethyl-vinyl-ether, 1 Tropfen CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, Aufarbeitung wie beschrieben; 60,2 g ethoxyethyl-geschütztes **19b**, das laut IR keine freie OH-Gruppe mehr enthielt; 6,6 g (0,17 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 400 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF, 60,2 g ethoxyethyl-geschütztes **19b** in 200 ml THF zugetropft, 3 h Rückfluss, 350 ml H<sub>2</sub>O, 50 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 h Rühren (Aufarbeitung wie unter 2.1.1 beschrieben), Kugelrohrdestillation (Badtemp. 210°/0,04 Torr); 35,7 g (90%) **10d**. Eine anal. Probe reinigte man durch präp. SC (Petrolether/AcOEt 3:1). IR (Film): 3320s (br., OH); 750s (o-disubstituierter Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,37–1,49, 1,60–1,70 (2 m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(4)); 2,62 (t, J = 7,7, 2 H–C(5)); 3,67 (t, J = 6,5, 2 H–C(1)); 6,75, 6,82–6,88, 7,03–7,11 (dd, J = 7,9, 1, bzw. m, bzw. m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180,3): C 73,29, H 8,94; gef.: C 73,08, H 8,86.

2.1.3. Herstellung von 6-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-hexanol (**10e**). 2.1.3.1. 1-(Methoxymethoxy)-2-methylbenzol (**21a**). (Herst. analog zu [44]). Man löste 23,02 g (0,21 mol) o-Cresol (durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. 65°/0,4 Torr) gereinigt) und 100 ml (1,13 mol) Dimethoxymethan in 330 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gab 500 mg (2,6

mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O zu und erhitzte unter Rückfluss in einem Soxhlet Extraktor, dessen Extraktionshülse mit ca. 60 g frisch aktiviertem Molekularsieb (3 Å) gefüllt worden war. Insgesamt wurde 72 h erhitzt, wobei das Molekularsieb 2mal erneuert wurde. Nach beendeter Reaktion (GC-Kontrolle: 3% *XE* 60, 110°) wusch man die Mischung 2mal mit 15% NaOH und ges. wässr. NaCl-Lsg. und trocknete durch Filtration über Baumwollwatte. Nach Abziehen des Lsgm. i. RV. destillierte man den Rückstand im Kugelrohr (Badtemp. 75°/0.2 Torr; [45]; Sdp. 52°/0.1 Torr) und erhielt 24,04 g (74%) **21a** als farblose Flüssigkeit. Eine anal. Probe reinigte man durch Chromatographie an der 50fachen Menge Kieselgel (Hexan/Et<sub>2</sub>O 9:1) und anschliessende Kugelrohrdestillation. IR (Film): 1605w, 1595w (arom. C=C); 1235s, 1185m, 1150s, 1115m, 1075s, 1005s (MOM-Ether); 750s (*o*-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,24 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 3,44 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,15 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,7–7,2 (m, H-C(3) bis H-C(6)). Anal. ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152,2): C 71,03, H 7,95; gef.: C 71,05, H 7,97.

2.1.3.2. 6-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-[(RS)-2'-tetrahydropyran-2-yl]hexan (**19c**; durch Alkylierung von **21a** mit **20b** nach Methode F): 87 ml (0,130 mol) 1,5M BuLi in Hexan, 16,9 g (0,146 mol) TMEDA, 21,0 g (0,138 mol) **21a**, 300 ml THF, 35,0 g (0,132 mol) *l*-Brom-6-[(RS)-2'-tetrahydropyran-2-yl]hexan (**20b**, Herstellung aus 6-Brom-1-hexanol (**20a**) nach [46]; Reinigung durch Chromatographie (Hexan/AcOEt 20:1) an der 10fachen Menge Kieselgel) in 60 ml THF, 10 h bei RT.; 41 g Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie (800 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1) gereinigt wurde: 33,1 g (98,4 mmol; 75%) farbloses, öliges **19c**. IR (Film): 1470m (arom. C=C); 1160s, 1070s, 1030s, 1020s (MOM- u. THP-Ether); 760w (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,38–1,82 (m, 2 H-C(2) bis 2 H-C(5), 2 H-C(3') bis 2 H-C(5')); 2,29 (s, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,63 (ψt, *J* ≈ 7,6, 8,0, 2 H-C(6)); 3,35 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J*<sub>vic</sub> = 6,6, H-C(1)); 3,49–3,55 (m, H-C(6'')); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,73 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J*<sub>vic</sub> = 6,6, H-C(1)); 3,82–3,90 (m, H-C(6'')); 4,55–4,58 (m, H-C(2'')); 4,94 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,92–7,04 (m, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (336,5): C 71,39, H 9,58; gef.: C 71,34, H 9,43.

2.1.3.3. Schutzgruppenabspaltung bei **19c**. In 300 ml MeOH wurden 32,5 g (96,6 mmol) **19c** und 3,7 g (19,3 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O gelöst und 100 min unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, i-Hexan/AcOEt 2:1). Man engte i. V. ein, nahm den Rückstand in Et<sub>2</sub>O auf, wusch nacheinander mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. und trocknete (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. chromatographierte man das Rohprodukt (25,5 g) an 300 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:1) und unterwarf das erhaltene Produkt einer Kugelrohrdestillation (Badtemp. 150–160°/0,9 Torr): 18,5 g (88,8 mmol; 92%) im Tiefkühlschrank erstarrtes **10e**. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1640), 272 (1710). IR (Film): 3550m, 3360m (beide OH); 1595w (arom. C=C); 1200s (C-O); 770m, 740m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,47–1,50 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4) und aliph. OH); 1,50–1,65 (m, 2 H-C(2), 2 H-C(5)); 2,24 (s, CH<sub>3</sub>-C(3)); 2,59 (t, *J* = 7,7, 2 H-C(6)); 3,64 (t, *J* = 6,4, 2 H-C(1)); 4,83 (s, phenol. OH, mit D<sub>2</sub>O austauschbar); 6,77 (ψt, *J* ≈ 7,4, H-C(5')); 6,95–6,98 (ψd, *J* ≈ 7,4, H-C(4'), H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (208,3): C 74,96, H 9,68; gef.: C 74,86, H 9,75.

2.1.4. Herstellung von 7-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-heptanol (**10f**). 2.1.4.1. Wittig-Reaktion von **20c** mit **22a**: (6*E*)- und (6*Z*)-7-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]hept-6-en-1-ol (**23a** bzw. **24a**). In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum suspendierte man 24,6 g (55,5 mmol) (6-Hydroxyhexyl)-triphenylphosphonium-bromid (**20c**; Herstellung aus **20a** [47] nach [48]) in 190 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF. Dazu gab man mittels einer Spritze 82 ml (123 mmol) einer 1,5M Lsg. v. BuLi in Hexan. Es kam zu leichtem Rückfluss und einer intensiv rot gefärbten Lsg. Nach 45 min Rühren bei RT. tropfte man innerhalb von 45 min 11 g (61 mmol) 2-(Methoxymethoxy)-3-methylbenzaldehyd (**22a**; Herstellung s. [49]) in 50 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF zu. Nach weiteren 3 h bei RT. goss man das Gemisch auf 100 g Eis und 100 ml H<sub>2</sub>O, trennte die Phasen und extrahierte die wässr. Phase 3mal mit je 100 ml Et<sub>2</sub>O. Die vereinigten org. Phasen wurden mit H<sub>2</sub>O neutral gewaschen und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. erhielt man 26 g Rohprodukt als zähes gelbes Öl, das nach Chromatographie (800 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 3:1) einer Kugelrohrdestillation (Badtemp. 160–170°/0,1 Torr) unterworfen wurde. Im erhaltenen Produkt (9,5 g; 65%) lagen **23a/24a** laut <sup>1</sup>H-NMR im Verhältnis von 7:3 vor. Die anal. Daten beziehen sich auf das Gemisch **23a/24a**. IR (Film): 3400m (br., OH); 1160s, 1070s, 975s (MOM-Ether); 770m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,32–1,70 (m, 2 H-C(2) bis 2 H-C(4), OH); 2,20–2,30 (m, 2 H-C(5)); 2,31 (s, 2,1 H, CH<sub>3</sub>-C(3') von **23a**); 2,32 (s, 0,9 H, CH<sub>3</sub>-C(3') von **24a**); 3,57 (s, 0,9 H, CH<sub>3</sub>O von **24a**); 3,60 (s, 2,1 H, CH<sub>3</sub>O von **23a**); 3,55–3,65 (m, 2 H-C(1)); 4,95 (d, OCH<sub>2</sub>O); 5,66–5,75 (dt, *J*(H-C(6), H-C(5)) = 7,2, *J*(H-C(6), H-C(7)) = 11,5, 0,3 H, H-C(6) von **24a**); 6,12–6,23 (dt, *J*(H-C(6), H-C(5)) = 6,9, *J*(H-C(6), H-C(7)) = 15,9, 0,7 H, H-C(6) von **23a**); 6,48–6,53 (verbreitertes d, *J*(H-C(7), H-C(6)) = 11,5, 0,3 H, H-C(7) von **24a**); 6,62–6,68 (verbreitertes d, *J*(H-C(7), H-C(6)) = 15,9, 0,7 H, H-C(7) von **23a**); 6,95–7,09, 7,28–7,31 (2 m, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (264,4): C 72,69, H 9,15; gef.: C 72,49, H 9,07.

2.1.4.2. Hydrierung von **23a/24a**. 7-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-heptanol (**19d**): 9,30 g (35,2 mmol) Isomerengemisch **23a/24a** wurden in 40 ml EtOH gelöst und in Gegenwart von 1,5 g Raney-Nickel [50] 1 h bei RT. unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 4 bar hydriert (Schüttelmaschine). Anschliessend filtrierte man, entfernte das

Lsgm. i. RV. und unterwarf das Rohprodukt einer Kugelrohrdestillation (Badtemp. 190–195°/0,09 Torr): 8,80 g (33 mmol; 94%) **19d** als farbloses Öl. GC: 3% XE 60, 210°. IR (Film): 3370m (br., OH); 1160s, 1065s, 975s (MOM-Ether); 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,36–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(5)); 1,52–1,64 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(6), OH); 2,29 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(7)); 3,59–3,64 (s überlagert von m, 2 H–C(1), CH<sub>3</sub>O); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,04 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (266,4): C 72,13, H 9,84; gef.: C 71,83, H 9,89.

2.1.4.3. *Schutzgruppenabspaltung bei 19d* (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 8,70 g (32,7 mmol) **19d**, 90 ml H<sub>2</sub>O-freies MeOH, 620 mg (3,3 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O; 3 h Rückfluss. Nach Aufarbeitung, Chromatographie an 120 g Kieselgel (i-Hexan/AcOEt 3:1) und Kugelrohrdestillation (Badtemp. 175–185°/0,06 Torr): 6,70 g (30,1 mmol, 93%) **10f** als farbl. Öl, das bald erstarrte. Schmp. 39–40°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1680), 272 (1745). IR (Film): 3550w, 3390m (br., OH); 1595m (arom. C=C); 1200s (C–O); 770m, 740m (subst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,28–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(5)); 1,45–1,65 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(6)); 1,93 (br. s, aliph. OH); 2,23 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,58 (t, J(H–C(7), H–C(6)) = 7,7, 2 H–C(7)); 3,60 (t, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(1)); 5,15 (s, phenol. OH); 6,76 (wt, J(H–C(4'), H–C(5')) = J(H–C(4'), H–C(6')) = 7,5, H–C(5')); 6,94–6,97 (br. d, J = 7,5, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,3): C 75,63, H 9,97; gef.: C 75,71, H 9,97.

2.1.5. *Herstellung von 8-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-octanol (10g)*. 2.1.5.1. *1-Brom-8-[(RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]octan (20e)*. Man löste 20,1 g (96,1 mmol) *8-Bromoctan-1-ol (20d*, [47b]) in 90 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und gab 20 ml (219 mmol) DHP zu. Unter Kühlung (Eisbad) fügte man eine Spatelspitze PPTS [51] zu, liess langsam auf RT. erwärmen und rührte noch 12 h. Anschliessend wurde mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. und H<sub>2</sub>O gewaschen und durch Filtration über Baumwollwatte getrocknet. Man entfernte das Lsgm. sowie die Hauptmenge überschüssiges DHP i. V. und reinigte das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (350 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 15:1). Man erhielt 24,9 g (84,9 mmol; 88%) **20e** als farbl. Flüssigkeit (s. [52]). IR (Film): 1130m, 1115m, 1075m, 1030s (THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,31–1,91 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(7), 2 H–C(3') bis 2 H–C(5')); 3,34–3,47 (dt und t überlagert, J(H–C(8), H–C(7)) = 6,8, J(H–C(1), H'–C(1)) = 9,6, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,8, 2 H–C(8), H–C(1)); 3,48–3,54 (m, H–C(6')); 3,69–3,77 (dt, J(H'–C(1), H–C(1)) = 9,6, J(H'–C(1), H–C(2)) = 6,8, H'–C(1)); 3,83–3,90 (m, H'–C(6')); 4,56–4,59 (m, H–C(2')). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>2</sub> (293,2): C 53,24, H 8,59, Br 27,25; gef.: C 53,20, H 8,37, Br 27,53.

2.1.5.2. *8-[(2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl)-1-[(RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]octan (19e)*. Herstellung durch Alkylierung von **21a** mit **20e** nach *Methode F*: 40 ml (60 mmol) 1,5M BuLi in Hexan; 7,8 g (67,1 mmol) TMEDA, 10 g (65,7 mmol) **21a** (s. *Exper. 2.1.3.1*), 180 ml THF, 19,0 g (64,8 mmol) **20e** in 60 ml THF. Nach Aufarbeitung und Chromatographie des Rohprodukts (24 g) an 600 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1) erhielt man 16,3 g (44,7 mmol, 69%) **19e** als farbl. Öl. IR (Film): 1155s, 1065s, 1030s, 975s (MOM- u. THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,30–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(6)); 1,49–1,75 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(7), 2 H–C(2'') bis 2 H–C(5'')); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(8)); 3,33–3,42 (dt, J<sub>gem</sub> = 9,5, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, H–C(1)); 3,45–3,55 (m, H–C(6'')); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,68–3,77 (dt, J<sub>gem</sub> = 9,5, J(H'–C(1), H–C(2)) = 6,8, H'–C(1)); 3,82–3,92 (m, H'–C(6'')); 4,56–4,58 (m, H–C(2'')); 4,94 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,04 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (364,5): C 72,49, H 9,95; gef.: C 72,61, H 10,02.

2.1.5.3. *Schutzgruppenabspaltung bei 19e* (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 13,3 g (36,5 mmol) **19e**, 150 ml H<sub>2</sub>O-freies MeOH, 1,2 g (6,3 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O. Nach Aufarbeitung und Chromatographie an 280 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) erhielt man 7,85 (33,2 mmol, 91%) **10g** als farblosen Feststoff vom Schmp. 50–51°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 276 (1665), 272 (1720). IR (KBr): 3470s, 3350s (OH); 1590m (arom. C=C); 1180s (C–O); 750m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,30–1,45 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(6), aliph. OH); 1,40–1,58 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(7)); 2,24 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,58 (wt, J ≈ 7,6, 2 H–C(8)); 3,60–3,70 (m, 2 H–C(1)); 4,76 (s, OH); 6,74–6,80 (dd erscheint als wt, J ≈ 7,5, H–C(5')); 6,95–6,98 (br. d, J = 7,5, H–C(4'), H–C(5')). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (236,4): C 76,23, H 10,23; gef.: C 76,28, H 9,96.

2.1.6. *Herstellung von 9-(2'-Hydroxyphenyl)-1-nonanol (10h)*. 2.1.6.1. *1-Brom-9[(RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]nonan (20g)*; analog zu *Exper. 2.1.5.1*: 14,70 g (65,9 mmol) *9-Brom-1-nonanol (20f*, Herstellung s. [47b]; Reinigung durch Chromatographie (Hexan/AcOEt 8:1) an der 10fachen Menge Kieselgel, 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 30 ml (330 mmol) DHP, 3 h 0 bis 5°. Nach Aufarbeitung und Destillation des Rohprodukts (21 g) im Kugelrohr (Badtemp. 120–130°/0,1 Torr; [53]: Sdp. 130–133°/0,07 Torr) erhielt man 19,40 g (63,1 mmol; 96%) **20g** als farbloses Öl (s. auch [54]). In einigen Fällen kam es bei der Destillation zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe. Alternativ wurde daher das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1) an der 10fachen Menge Kieselgel gereinigt (98–100% **20g**). IR (Film): 1130m, 1120m, 1075m, 1030s (THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,75 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8), 2 H–C(3') bis 2 H–C(5')); 1,85 (ψquint., 2 H–C(2)); 3,40 (t, J = 6,9, 2 H–C(1)); 3,38, 3,73 (2 m, 2 H–C(9)); 3,49, 3,86 (2 m, 2 H–C(6')); 4,57 (m, 2 H–C(2')). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>2</sub> (307,3): C 54,72, H 8,86, Br 26,02; gef.: C 54,71, H 8,90, Br 26,23.

2.1.6.2. 9-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-[ (RS)-2"-tetrahydropyranyloxy]nonan (**19f**; durch Alkylierung von **21b** [44] mit **20g** nach *Methode F*): 100 ml (150 mmol) 1,5M BuLi in Hexan, 23 ml (150 mmol) TMEDA; 23 g (166 mmol) **21b**; 1500 ml THF; 29,64 g (96,5 mmol) **20g** in 50 ml THF. Das Rohprodukt wurde durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. 80°/0,15 Torr) von leichtflüchtigen Anteilen befreit und der Rückstand durch Säulenchromatographie (1000 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 10:1) gereinigt. Man erhielt 28,13 g (77,2 mmol, 80%) **19f** als farbloses Öl. IR (Film): 1605w, 1590w (arom. C=C); 1235s, 1155s, 1080s, 1030s, 1005s (MOM- und THP-Ether); 750s (o-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,24–1,86 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), 2 H–C(2") bis 2 H–C(5"))); 2,62 (t, J = 7,7, 2 H–C(9)); 3,38, 3,73 (2m, 2 H–C(1)); 3,50, 3,87 (2m, 2 H–C(6"))); 3,49 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,57 (m, H–C(2"))); 5,20 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93 (dt, J = 7,3, 1,2, H–C(5'))); 7,05 (dd, J = 8,5, 1,2, H–C(3'))); 7,13 (m, H–C(4'), H–C(5')). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (364,5): C 72,49, H 9,96; gef.: C 72,52, H 9,83.

2.1.6.3. Schutzgruppenabspaltung bei **19f** (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 3,46 g (9,49 mmol) **19f**, 60 ml MeOH, 0,36 g (1,89 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 1,5 h Rückfluss; Kugelrohrdestillation (Badtemp. 190°/0,2 Torr; 2,25 g), Chromatographie (40 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 3:1); 2,06 g (8,73 mmol; 92%) öliges **10h**. Zur Ermittlung der charakteristischen Daten wurde aus Et<sub>2</sub>O/Pentan kristallisiert. (Für präp. Zwecke ist eine Reinigung durch Kugelrohrdestillation ausreichend). Schmp. 42–43° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 216 (6790), 274 (2350), 280 (sh, 2060). IR (Film): 3350s (br., OH); 1610m, 1590m (arom. C=C); 1240s (C–O) 745s (o-disubst. Aromat). <sup>1</sup>H-NMR: 1,25–1,70 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8)); 1,45 (s, OH); 2,59 (ψt, J ≈ 7,5, 2 H–C(9)); 3,65 (t, J = 6,6, 2 H–C(1)); 5,7 (s, OH); 6,74 (dd, J = 1,1, 7,9, H–C(3'))); 6,85 (dt, J = 1,2, 7,4, H–C(5'))); 7,03–7,12 (m, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (236,4): C 76,23, H 10,24; gef.: C 76,35, H 10,10.

2.1.7. Herstellung von 9-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-nonanol (**10i**). 2.1.7.1. 9-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-[ (RS)-2"-tetrahydropyranyloxy]nonan (**19g**; durch Alkylierung von **21a** mit **20g** nach *Methode F*): 13,0 ml (21 mmol), 1,6M BuLi in Hexan; 3,2 ml (21,5 mmol) TMEDA; 3,59 g (23,6 mmol) **21a** (s. *Exp. 2.1.3.1.*); 30 ml THF; 4,66 g (15,2 mmol) **20g** (s. *Exp. 2.1.6.1*) in 30 ml THF. Man entfernte flüchtige Bestandteile des Rohprodukts durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. 105°/0,1 Torr) und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an 150 g Kieselgel (i-Hexan/AcOEt 25:1 bis 10:1); 4,37 (76%) öliges **19g**. Für anal. Zwecke reinigte man eine Probe durch präp. HPLC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1,5, 3mal Recycl.). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 264 (388), 267,5 (sh, 369), 272,5 (sh, 288). IR (Film): 1155s, 1065s, 1030s, 975s (MOM- u. THP-Ether) 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,85 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), 2 H–C(3") bis 2 H–C(5"))); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'))); 2,63 (ψt, J ≈ 7,7, 2 H–C(9)); 3,38, 3,73 (2 m, 2 H–C(1)); 3,49, 3,85 (2 m, 2 H–C(6"))); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,57 (m, H–C(2"))); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,04 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (378,5): C 72,97, H 10,12; gef.: C 72,84, H 9,93.

2.1.7.2. Schutzgruppenabspaltung bei **19g** (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 3,40 g (8,98 mmol) **19g**, 25 ml MeOH, 0,34 g (1,80 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 1 h Rückfluss. Nach Aufarbeitung, Chromatographie (40 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1) und Kugelrohrdestillation (Badtemp. 180–190°/0,07 Torr) erhielt man 2,10 g (8,39 mmol, 93%) **10i**. Eine anal. Probe wurde aus Et<sub>2</sub>O/Pentan kristallisiert. Schmp.: 46–46,5°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 216 (sh, 7690), 273 (1620), 277 (1510). IR (Film): 3540s, 3380s (OH); 1595w (arom. C=C); 1195m (C=O); 770m, 740m (subst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,22–1,42 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7)); 1,49–1,62 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(8)); 1,79 (s, OH); 2,23 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'))); 2,58 (ψt, J ≈ 7,8, 2 H–C(9)); 3,62 (t, J = 6,6, 2 H–C(1)); 5,05 (s, OH); 6,76 (t, J = 7,5, H–C(5'))); 6,96 (ψd, J = 7,5, H–C(4'), H–C(5')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (250,4): C 76,75, H 10,47; gef.: C 76,89, H 10,32.

2.1.8. Herstellung von 9-[2'-Hydroxy-3'-(phenylthio)phenyl]-1-nonanol (**10j**). 2.1.8.1. 9-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-1-[ (RS)-2"-tetrahydropyranyloxy]nonan (**19h**; durch Thiophenylierung von **19f** nach *Methode F*): 19,05 ml (30,5 mmol) 1,6M BuLi in Hexan; 4,6 ml (30,5 mmol) TMEDA; 10,10 g (27,71 mmol) **19f** (s. *Exper. 2.1.6.2*) in 20 ml THF; 7,60 g (34,8 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 40 ml THF. Chromatographie an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1) lieferte 12 g Rohprodukt, das von Resten an Edukt durch präp. HPLC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/AcOEt 10:0,15, 2mal. Recycl.; anal.: i-Hexan/AcOEt 10:0,5; Nucleosil 100-10, Refraktom. und 254 nm) befreit wurde: 9,70 g (20,5 mmol; 74%) **19h** als gelbliches Öl. IR (Film): 1570–1585m (arom. C=C); 1155s, 1070s, 1025s, 960s (MOM- u. THP-Ether); 750m, 735m, 685m (mono- und trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,86 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), 2 H–C(3") bis 2 H–C(5"))); 2,69 (t, J = 7,8, 2 H–C(9)); 3,38, 3,73 (2 m, 2 H–C(1)); 3,50, 3,87 (2 m, 2 H–C(6"))); 3,63 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,58 (m, H–C(2"))); 5,10 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–6,98 (m, H–C(5'), H–C(6'))); 7,08 (dd, J = 7,1, 2,1, H–C(4'))); 7,27–7,37 (m, PhS). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>S (472,7): C 71,15, H 8,53, S 6,78; gef.: C 71,10, H 8,39, S 6,82.

2.1.8.2. Schutzgruppenabspaltung bei **19h**: In 300 ml MeOH wurden 10,15 g (21,5 mmol) **19h** und 0,81 g (4,3 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O gelöst und unter Rühren 45 min zum Sieden erhitzt (Reaktionsverfolgung durch DC (Hexan/AcOEt 3:1)). Nach dem Abkühlen wurden 2 ml NEt<sub>3</sub> zugegeben, die Lsg. i. V. eingengt, in Et<sub>2</sub>O aufgenommen und mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) und Entfernen d. Lsgm. i. V. wurde der



Rückstand (8g) an 150 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 4:1). Man erhielt 7,00 g (20,3 mmol; 94%) **10j** als weiss-kristallinen Feststoff. Für anal. Zwecke wurde eine Probe aus Et<sub>2</sub>O/Pentan umkristallisiert. Schmp. 48–51° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  283,5 (4970); 242,5 (11 620). IR (KBr): 3410s, 3290s (OH); 1585m (arom. C=C); 730m, 680m (mono- und trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,70 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), OH); 2,66 (t, *J* = 7,7, 2 H–C(9)); 3,62 (t, *J* = 6,6, 2 H–C(1)); 6,64 (s, OH); 6,87 (t, *J* = 7,7, H–C(5')); 7,05–7,25 (m, H–C(6'), PhS); 7,37 (dd, *J* = 7,7, 1,6, H–C(4')). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>S (344,5): C 73,21, H 8,19, S 9,31; gef.: C 73,37, H 8,07, S 9,16.

2.1.9. Herstellung von 9-(3'-Brom-2'-hydroxyphenyl)-1-nonanol (**10i**). 2.1.9.1. 9-[3'-Brom-2'-(methoxymethoxy)phenyl]-1-[2''(RS)-2''-tetrahydropyranyloxy]nonan (**19i**; durch Bromierung von **19f** mit 1,2-Dibromethan<sup>39)</sup> analog zu Methode F): 16,0 ml (22,4 mmol) 1,4M BuLi in Hexan, 3,4 ml (22,5 mmol) TMEDA, 7,30 g (20,0 mmol) **19f** (s. Exper. 2.1.6.2), 2 h Rühren, 10 ml Et<sub>2</sub>O, 30 min Rühren, 5 ml (58,0 mmol) BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br (frisch über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B Akt. Super I filtriert) in 10 ml Et<sub>2</sub>O. Nach Abklingen der heftigen Reaktion (Schäumen, Temp.-erhöhung) erhitzte man 1 h unter Rückfluss. Die Lsg. hellte sich auf und ein weisses Salz fiel aus. Nach Aufarbeitung (wie unter Methode F für Alkylierungen beschrieben) wurde das Rohprodukt an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1) chromatographiert (7,1 g) und durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:0,7) weiter gereinigt: 3,18 g (7,17 mmol, 36%) **19i**, daneben 3,3 g (9,05 mmol, 45%) des Edukts **19f**. IR (Film): 1565w (arom C=C); 1155s, 1070s, 1030s, 955s (MOM- u. THP-Ether); 770m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,45 (m, 2 H–C(3) bis H–C(7)); 1,48, 1,87 (m, 2 H–C(8), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,70 (t, *J* = 7,8, 2 H–C(9)); 3,38, 3,73 (2 m, 2 H–C(1)); 3,50, 3,87 (2 m, 2 H–C(6'')); 3,64 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,57 (m, H–C(2'')); 5,08 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,92 (t, *J* = 7,8, H–C(5'')); 7,13 (dd, *J* = 7,7, 1,4, H–C(6'')); 7,38 (dd, *J* = 7,9, 1,4, H–C(4')). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>BrO<sub>4</sub> (443,4): C 59,59, H 7,96, Br 18,02; gef.: C 59,68, H 7,87, Br 17,94.

2.1.9.2. Schutzgruppenabspaltung bei **19i** (analog zu Exper 2.1.8.2): 887 mg (2,00 mmol) **19i**, 10 ml MeOH, 76 mg (0,40 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 1 h Rückfluss, wenige Tropfen Et<sub>3</sub>N, ohne auszuschütteln Entfernen des Lsgm. i. V., Chromatographie (45 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1); 610 mg (1,94 mmol, 97%) kristallines **10i**. Schmp. 47–48° (Et<sub>2</sub>O/Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  281 (2370), 275 (2390). IR (KBr): 3400s, 3250s (br., OH); 1595m, 1575m (arom. C=C); 750m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7)); 1,50–1,61 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(8)); 1,78 (s, OH); 2,64 (t, *J* = 7,7, 2 H–C(9)); 3,62 (t, *J* = 6,6, 2 H–C(1)); 5,73 (s, OH); 6,71 (t, *J* = 7,8, H–C(5'')); 7,04 (dd, *J* = 7,6, 1,5, H–C(6'')); 7,28 (dd, *J* = 8,0, 1,5, H–C(4')). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>BrO<sub>2</sub> (315,2): C 57,15, H 7,35, Br 25,35; gef.: C 57,30, H 7,37, Br 25,48.

2.1.10. Herstellung von 10-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-decanol (**10m**). 2.1.10.1. 1-Brom-10-[ (RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]decan (**20i**; analog zu Exper. 2.1.5.1): 23,70 g (0,10 mol) 10-Brom-1-decanol (**20h**; Herstellung s. [47b] [56]; Reinigung durch Chromatographie, Hexan/AcOEt 10:1 an d. 10fachen Menge Kieselgel und Kugelrohrdestillation, Badtemp. 130°–150°/0,07 Torr), 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 45,5 ml (0,50 mol) DHP, 3,5 h Rühren; Chromatographie (300 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1); 32,00 g (99%) **20i** (s. a. [52e] [57]). Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:0,5, 2mal Recycl.). IR (Film): 1130m, 1120m, 1075m, 1030s (THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,30–1,90 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(9), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 3,40 (m, H–C(1), 2 H–C(10)); 3,50, 3,86 (2 m, 2 H–C(6'')); 3,75 (m, H'–C(1)); 4,55–4,58 (m, H–C(2'')). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>2</sub> (321,3): C 56,07, H 9,09, Br 24,84; gef.: C 56,00, H 8,92, Br 24,75.

2.1.10.2. 10-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-2-[ (RS)-2''-tetrahydropyranyloxy]decan (**19j**; durch Alkylierung von **21a** mit **20i** nach Methode F): 60 ml (89 mmol) 1,5M BuLi in Hexan, 10,8 g (93 mmol) TMEDA, 14,8 g (97,2 mmol) **21a** (s. Exper. 2.1.3.1), 180 ml THF, 26,0 g (81 mmol) **20i**; Chromatographie (600 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 25:1); 25,0 g (63,7 mmol, 79%) **19j**. IR (Film): 1155s, 1065s, 1030s, 975s (MOM- u. THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8)); 1,45–1,88 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(9), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(10)); 3,34–3,42 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J*(H–C(1),H–C(2)) = 6,6, H–C(1)); 3,43–3,54 (m, H–C(6'')); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,68–3,77 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J*(H'–C(1),H–C(2)) = 6,6, H'–C(1)); 3,83–3,91 (m, H'–C(6'')); 4,56–4,59 (m, H–C(2'')); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,04 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (392,6): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,46, H 10,09.

2.1.10.3. Schutzgruppenabspaltung bei **19j** (analog zu Exper. 2.1.3.3): 10,0 g (25,5 mmol) **19j**, 150 ml MeOH, 0,97 g (5,1 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 100 min Rückfluss, Chromatographie (200 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 3:1): 6,43 g (24 mmol, 94%) **10m**. Schmp. 58–59° (Hexan/AcOEt). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  276 (1630), 272 (1690), IR (KBr): 3420m, 3260m (OH); 1590m (arom. C=C); 1200s (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,3 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8), OH); 1,51–1,63 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(9)); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,58 ( $\psi$ t, *J*(H–C(9),H–C(10))  $\approx$  7,7, 2 H–C(10)); 3,63 (t, *J*(H–C(1),H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(1)); 4,73 (s, OH); 6,77 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,4, H–C(5'')); 6,97 ( $\psi$ d, *J*  $\approx$  7,4, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (264,4): C 77,22, H 10,67; gef.: C 77,40, H 10,48.

<sup>39)</sup> Zur Umsetzung von 1,2-Dibromethan mit dem lithiierten Resorcindimethylether s. [55].

2.1.11. Herstellung von 11-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-undecanol (**10n**). 2.1.11.1. Über die Alkylierungsroute. 2.1.11.1.1. 1-Brom-11-[ (RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]undecan (**20l**; analog zu *Exper. 2.1.5.1*): 4,90 g (19,5 mmol) 11-Bromundecan-1-ol (**20k**; Aldrich), 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 ml (0,22 mol) DHP, 100 mg PPTS, 18 h RT., Säulenchromatographie (200 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1): 6,30 g (18,8 mmol, 96%) öliges **20l** (s. a. [58]). IR (Film): 1130m, 1120m, 1075m, 1030s (THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,76 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 1,85 (sept., 2 H–C(2)); 3,39 (t, *J* = 6,9, 2 H–C(1)); 3,38, 3,73 (2 m, 2 H–C(11)); 3,50, 3,87 (2 m, 2 H–C(6'')); 4,58 (m, H–C(2'')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>BrO<sub>2</sub>: C 57,31, H 9,32, Br 23,85; gef.: C 57,47, H 9,14, Br 23,76<sup>40</sup>).

2.1.11.1.2. 11-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-[ (RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]undecan (**19l**; durch Alkylierung von **21a** mit **20l** nach Methode F): 13,70 ml (21,9 mmol) 1,6M BuLi in Hexan, 3,31 ml (21,9 mmol) TMEDA, 3,04 g (20,0 mmol) **21a** (s. *Exper. 2.1.3.1*), 5,03 g (15,0 mmol) **20l** in 10 ml THF. Durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. 100°/0,1 Torr) entfernte man die flüchtigen Bestandteile des Rohprodukts und reinigte den Rückstand (6,06 g) durch Säulenchromatographie (450 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1): 4,60 g (11,3 mmol, 75%) öliges **19l**. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1). IR (Film): 1155s, 1070s, 1030s, 980s (THP- u. MOM-Ether); 760w (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,90 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(10), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,63 (t, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(11)); 3,38, 3,73 (2 m, 2 H–C(1)); 3,50, 3,85 (2 m, 2 H–C(6'')); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,57 (m, H–C(2'')); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,05 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> (406,6): C 73,85, H 10,41; gef.: C 73,61, H 10,26.

2.1.11.1.3. Schutzgruppenabspaltung bei **19l** (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 4,50 g (11,1 mmol) **19l**, 50 ml MeOH, 0,42 g (2,2 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, Kugelrohrdestillation (Badtemp. 170–180°/0,15 Torr); 3,00 g (10,8 mmol, 97%) **10n** vom Schmp. 44–45°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 276,5 (1655), 272,5 (1700). IR (KBr): 3420s, 3240s (br., OH); 1595w (arom. C=C); 1210s (C–O); 770m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,20–1,45 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 1,49–1,70 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(10), OH); 2,24 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,58 (t, *J* = 7,8, 2 H–C(11)); 3,63 (t, *J* = 6,6, 2 H–C(1)); 4,93 (s, OH); 6,77 (t, *J* = 7,5, H–C(5'')); 6,96 (d, *J* = 7,5, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (278,4): C 77,65, H 10,86; gef.: C 77,67, H 10,81.

2.1.11.2. Über den Wittig-Reaktionsweg. 2.1.11.2.1. (E)- und (Z)-11-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]undec-10-en-1-ol (**23b** bzw. **24b**; analog zu *Exper. 2.1.4.1*): 24,5 g (49 mmol) (10-Hydroxydecyl)-triphenylphosphonium-bromid (**20j**; Herstellung aus 10-Brom-1-decanol (**20h**; [47b] nach [59]) in 200 ml THF, 72 ml (108 mmol) 1,5M BuLi in Hexan, 9,45 g (52,4 mmol) 2-(Methoxymethoxy)-3-methylbenzaldehyd **22a** [49] in 50 ml THF. Das Rohprodukt wurde chromatographiert (600 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:1) und im Kugelrohr destilliert (Badtemp. 240°/0,2 Torr): 10,3 g (32,1 mmol, 66%) eines farblosen Öls, in dem **23b**/**24b** im Verhältnis von 2:3 vorlagen (<sup>1</sup>H-NMR). Die spektroskopischen Daten beziehen sich auf das Gemisch von **23b**/**24b**. IR (Film): 3460m (br., OH); 1155s, 1065s, 970s (MOM-Ether); 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,65 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), OH); 2,18–2,28 (m, 2 H–C(9)); 2,31 (s, 1,2H, CH<sub>3</sub>–C(3')) von **23b**); 2,33 (s, 1,8 H, CH<sub>3</sub>–C(3') von **24b**); 3,57 (s, 1,8 H, CH<sub>3</sub>O von **24b**); 3,60 (s, 1,2 H, CH<sub>3</sub>O von **23b**); 3,56–3,66 (m, 2 H–C(1)); 4,94 (s, 1,2 H, OCH<sub>2</sub>O von **24b**); 4,96 (s, 0,8 H, OCH<sub>2</sub>O von **23b**); 5,66–5,76 (dt, *J*(H–C(10), H–C(9)) = 7,3, *J*(H–C(10), H–C(11)) = 11,6, 0,6 H, H–C(10) von **24b**); 6,12–6,23 (dt, *J*(H–C(10), H–C(9)) = 6,8, *J*(H–C(10), H–C(11)) = 15,9, 0,4 H, H–C(10) von **23b**); 6,49 (d, verbreitert, *J*(H–C(11), H–C(10)) = 11,9, 0,6 H, H–C(11) von **24b**); 6,64 (d, verbreitert, *J*(H–C(11), H–C(10)) = 15,9, 0,4 H, H–C(11) von **23b**); 6,95–7,11 (m, H–C(4'), H–C(6'')); 7,28–7,32 (m, H–C(5')). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (320,5): C 74,96, H 10,06; gef.: C 74,83, H 9,94.

2.1.11.2.2. Hydrierung von **23b**/**24b**: 11-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-undecanol (**19k**; analog zu *Exper. 2.1.4.2*): 8,40 g (26,2 mmol) **23b**/**24b**, 70 ml EtOH, 1,5 g Raney-Ni, Chromatographie (300 g SiO<sub>2</sub>, Hexan/AcOEt 4:1): 7,77 g (24 mmol, 92%) öliges **19k**. IR (Film): 3340m (br., OH); 1590w (arom. C=C); 1165s, 1060s, 975s (MOM-Ether); 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,25–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 1,53–1,63 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(10)); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,63 (sept, *J* = 6,1, 7,7, 2 H–C(11)); 3,60–3,65 (s, überlagert von t, *J*(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(1), CH<sub>3</sub>O); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,04 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (322,5): C 74,49, H 10,63; gef.: C 74,33, H 10,61.

2.1.11.2.3. Schutzgruppenabspaltung bei **19k** (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 5,10 g (15,8 mmol) **19k**, 70 ml MeOH, 380 mg (1,5 mmol) PPTS, 3 h Rückfluss, Chromatographie (80 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 3:1), Kugelrohrdestil-

<sup>40</sup>) Käufliches 11-Bromundecan-1-ol (Aldrich/EGA) enthielt schwer abtrennbare Verunreinigungen, die sich über mehrere Stufen der Synthese mitschleppten. Um analysenreine Substanzen zu erhalten, wurde 1,11-Undecandiol aus 10-Bromdecan-1-ol durch Umsetzung mit NaCN Verseifung des entstandenen Nitrils und LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion mit einer Gesamtausbeute von 65% gewonnen. Die Monobromierung gelang wie unter *Exper. 2.1.12.1* beschrieben.

lation (Badtemp. 170–180°/0,05 Torr): 4,22 g (15,2 mmol, 96%) kristallines **10n** vom Schmp. 43–44°. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR Daten entsprachen denen der in *Exper. 2.1.11.1.3* beschriebenen Verbindung. Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (278,4): C 77,65, H 10,86; gef.: C 77,41, H 10,76.

2.1.12. *Herstellung von 12-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-dodecanol (10o)*. 2.1.12.1. *12-Brom-1-dodecanol (20m; analog zu [47b])*: 20,0 g (99 mmol) *1,12-Dodecandiol (Janssen)* wurden in 140 ml (1,24 mol) 48% wässr. HBr unter Erwärmen auf 80–90° gelöst und anschliessend bei dieser Temp. 12 h in einer Flüssig/Flüssig-Extraktionsapparatur unter Lichtausschluss mit Petrolether (80–110° Sdp.) extrahiert (Vorlagenwechsel nach 6 h). Die vereinigten org. Phasen wurden zur Abtrennung von mitextrahiertem und auskristallisiertem Edukt filtriert, mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. und Kugelrohrdestillation (Badtemp. 150°/0,12 Torr) erhielt man 22,4 g (84,5 mmol, 85%) öliges **20m**, das erstarrte. Eine anal. Probe wurde aus Hexan umkristallisiert. Schmp. 32–33° (Hexan); [60]: Sdp. 155°/4 Torr. IR (Film): 3320m (br, OH), 1050m (C–O). <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,1–1,9 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(11), OH); 3,3–3,7 (m, 2 H–C(1), 2 H–C(12)). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>BrO (265,2): C 54,34, H 9,50, Br 30,13; gef.: C 54,32, H 9,42, Br 30,23.

2.1.12.2. *1-Brom-12-[(RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]dodecan (20n; analog zu Exper. 2.1.5.1)*: 21,0 g (79 mmol) **20m**, 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 ml (210 mmol) DHP, 12 h RT., Chromatographie (600 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1): 23,5 g (67,3 mmol, 85%) **20n** (s.a. [61]). IR (Film): 1135m, 1120m, 1115s, 1075s, 1030s (THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,90 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(11), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 3,34–3,43 (dt und t überlagert, J(H–C(12), H–C(11)) = 6,8, J(H–C(1)), H'–C(1)) = 9,5, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(12), H–C(1)); 3,46–3,54 (m, H–C(6'')); 3,69–3,77 (dt, J<sub>gem</sub> = 9,5, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,8, H'–C(1)); 3,84–3,91 (m, H'–C(6'')); 4,56–4,59 (m, H–C(2'')). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>BrO<sub>2</sub> (349,4): C 58,44, H 9,52, Br 22,87; gef.: C 58,37, H 9,49, Br 22,79.

2.1.12.3. *12-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-[(RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]dodecan (19m)*: durch Alkylierung von **21a** mit **20n** nach *Methode F*: 40 ml (60 mmol) 1,5M BuLi in Hexan, 7,3 g (62,8 mmol) TMEDA, 10,0 g (65,7 mmol) **21a** (s. *Exper. 2.1.3.1*), 20,0 g (57,2 mmol) **20n**, insgesamt 240 ml THF, Chromatographie des Rohprodukts (480 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 15:1): 16,2 g (38,5 mmol, 67%) öliges **19m**. IR (Film): 1155s, 1070s, 1030s, 975s (MOM- u. THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,26–1,41 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10)); 1,48–1,88 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(11), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(12)); 3,34–3,42 (dt, J<sub>gem</sub> = 9,6, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, H–C(1)); 3,46–3,53 (m, H–C(6'')); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,69–3,77 (dt, J<sub>gem</sub> = 9,5, J(H'–C(1), H–C(2)) = 6,6, H'–C(1)); 3,83–3,91 (m, H'–C(6'')); 4,56–4,59 (m, H–C(2'')); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,05 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> (420,6): C 74,23, H 10,54; gef.: C 73,93, H 10,42.

2.1.12.4. *Schutzgruppenabspaltung bei 19m* (analog zu *Exper. 2.1.3.3*): 11,7 g (27,7 mmol) **19m**, 150 ml MeOH, 1 g (5,2 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 3 h Rückfluss, Kristallisation des Rohprodukts aus CHCl<sub>3</sub>/Hexan: 6,93 g (23,7 mmol, 86%) **10o**. Schmp. 65–67° (CHCl<sub>3</sub>, Hexan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1530), 272 (1595). IR (KBr): 3430m, 3260m (OH); 1590w (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,36 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), OH); 1,51–1,66 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(11)); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,55–2,60 (m, 2 H–C(12)); 3,63 (t, J(H–C(1), H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(1)); 4,77 (s, OH); 6,77 (wt, J ≈ 7,5, H–C(5')); 6,96 (d, J = 7,5, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> (292,5): C 78,03, H 11,03; gef.: C 77,79, H 10,87.

2.1.13. *Herstellung von 13-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-1-tridecanol (10p)*. 2.1.13.1. *12-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-1-dodecanol (19n)*. In 200 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeOH wurden 19,0 g (45,2 mmol) **19m** (s. *Exper. 2.1.12.3*) und 1,14 g (4,6 mmol) PTS [51] gelöst und 20 min<sup>41)</sup> unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, i-Hexan/AcOEt 2:1). Man kühlte im Eisbad ab, gab eine Spatelspitze NaHCO<sub>3</sub> zu und entfernte das Lsgm. i. RV. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Abdestillieren des Lsgm. chromatographierte man den Rückstand an 480 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 6:1): 13,4 g (39,8 mmol, 88%) öliges **19n**. IR (Film): 3350m (OH); 1155s, 1065s, 975s (MOM-Ether), 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,34 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10)); 1,53–1,60 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(11), OH); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(12)); 3,60–3,64 (s überlagert von m, 2 H–C(1), CH<sub>3</sub>O); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,96–7,04 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (336,5): C 74,95, H 10,78; gef.: C 74,89, H 10,69.

2.1.13.2. *Methansulfonsäure-[12-[2'-(methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]dodecyl]ester (19o)*. Man löste 11,5 g (34,2 mmol) **19n** in 200 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und versetzte mit 5,19 g (51,3 mmol) Et<sub>3</sub>N. Nach Abkühlen auf –5° (Eis/NaCl-Bad) tropfte man innerhalb von 10 min 5,48 g (47,9 mmol) frisch destilliertes CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl zu; die Temp. stieg dabei auf 0°C an. Man liess 2 h unter Eiskühlung rühren (DC-Kontrolle, i-Hexan/AcOEt 2:1),

<sup>41)</sup> Wesentlich längeres Erhitzen ist wegen der Gefahr der Abspaltung der MOM-Gruppe zu vermeiden. Das Ende der Reaktion (Eduktabbau) ist u. U. durch DC schwer erkennbar.

beendete die Reaktion durch Zugabe von 100 ml H<sub>2</sub>O, trennte die Phasen, schüttelte die org. Lsg. mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. aus und trocknete (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. erhielt man 14,2 g (quant.) rohes **19o**, das ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde. Eine anal. Probe (1 g) reinigte man durch Säulenchromatographie (40 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1). IR (Film): 1355s, 1175s (SO<sub>2</sub>); 1155s, 1065s, 970s (MOM-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,42 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10)); 1,57–1,77 (m, 2 H–C(2)), 2 H–C(11)); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(12)); 3,00 (s, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O), 4,22 (t, J(H–C(1),H–C(2)) = 6,6, 2 H–C(1)); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93, 7,05 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>S (414,6): C 63,73, H 9,24, S 7,73; gef.: C 63,63, H 9,09, S 7,86.

2.1.13.3. 13-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]tridecannitril (**19p**). In 75 ml DMSO wurden 8,3 g (127 mmol) getrocknetes (120°, Ölpumpenvakuum) KCN auf 60° erwärmt. Dazu tropfte man innerhalb von 30 min 13,2 g (31,8 mmol) rohes **19o** in 75 ml H<sub>2</sub>O-freiem Aceton. Nach 4 h (DC-Kontrolle, i-Hexan/AcOEt 4:1) war die Reaktion beendet. Man filtrierte unter reichlichem Nachspülen mit Aceton von ungelöstem KCN ab (Nutsche) und entfernte das Lsgm. i. RV. Der Rückstand wurde in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, 2mal mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Durch Chromatographie des Rohprodukts (10 g) an 400 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) erhielt man 8,90 g (25,8 mmol, 81% bezogen auf **19n**) öliges **19p**. IR (Film): 2235m (CN); 1155s, 1060s, 970s (MOM-Ether); 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,68 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(12)); 2,30–2,35 (s überlagert von m, 2 H–C(2), CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,60–2,66 (m, 2 H–C(13)); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,05 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub> (345,5): C 76,48, H 10,21, N 4,05; gef.: C 76,31, H 10,14, N 4,02.

2.1.13.4. 13-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]tridecanal (**19q**). In 50 ml H<sub>2</sub>O-freiem Hexan (über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B Akt. Super I filtriert) wurden 2,49 g (7,21 mmol) **19p** unter Schutzgas-Atmosphäre und Feuchtigkeitsausschluss gelöst und auf –70° gekühlt. Innerhalb von 2 min gab man 9 ml (10,8 mmol) einer 1,2M Lsg. von DIBAH in Toluol zu (Spritze). Unter langsamem Erwärmen auf RT. liess man 14 h rühren. Überschüssiges Reduktionsmittel wurde mit 2 ml HCO<sub>2</sub>Et zerstört, 1 h weiter gerührt, 50 ml ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. zugegeben und nach weiteren 30 min die Lsg. mittels 10% wässr. HCl zur deutlich sauren Reaktion gebracht (pH 3–4). Nach 3mal Ausschütteln mit Et<sub>2</sub>O wurden die vereinigten org. Phasen nacheinander mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. i. RV. und Chromatographie des Rückstands an 25 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 15:1) erhielt man 1,40 g (4,02 mmol, 56%) öliges **19q**. IR (Film): 1725s (Aldehyd-CO); 1155s, 1065s, 975s (MOM-Ether); 760m (1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,26–1,39 (m, 2 H–C(4) bis 2 H–C(11)); 1,54–1,65 (m, H–C(3), H–C(12)); 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,39–2,45 (dt, J(H–C(2),H–C(3)) = 7,3, J = (H–C(2),HCO) = 1,9, 2 H–C(2)); 2,60–2,66 (m, H–C(13)); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>O); 4,95 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,05 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')); 9,76 (t, J(CHO,H–C(2)) = 1,9, CHO). Anal. ber. für C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (348,5): C 75,82, H 10,41; gef.: C 75,73, H 10,45.

2.1.13.5. Reduktion und Schutzgruppenabspaltung bei **19q**. In 50 ml H<sub>2</sub>O-freiem MeOH wurden 2,32 g (6,66 mmol) **19q** gelöst, mit 0,50 g (13,31 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und 20 min bei RT. gerührt (DC-Kontrolle, i-Hexan/AcOEt 4:1). Man goss das Gemisch in 50 ml H<sub>2</sub>O, säuerte mit 10% wässr. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, sättigte mit NaCl und extrahierte 3mal mit Et<sub>2</sub>O. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), der nach Entf. des Lsgm. i. RV. verbliebene Rückstand wurde in 50 ml MeOH aufgenommen und unter Zusatz von 0,12 g (0,64 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen d. Lsgm. i. V. nahm man den Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, schüttelte nacheinander mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>- und NaCl-Lsg. aus und trocknete durch Filtration über Watte. Chromatographie des kristallinen Rohprodukts an 30 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 3:1) lieferte 1,95 g (6,36 mmol, 95%) kristallines **10p** vom Schmp. 53–54°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 277 (1670), 272 (1720). IR (KBr): 3420m (OH); 1590w (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,21–1,32 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(11), OH); 1,54–1,60 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(12)); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,55–2,61 (m, 2 H–C(13)); 3,61–3,68 (dt, erscheint als 4Linien-Signal, J(H–C(1),H–C(2)) = 6,0, J(H–C(1), OH) = 6,5, wird beim H/D Austausch zum t mit J = 5,9, 2 H–C(1)); 4,66 (s, OH); 6,78 (wt, J ≈ 7,5, H–C(5')); 6,97 (d, J = 7,5, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (306,5): C 78,37, H 11,18; gef.: C 78,31, H 11,18.

2.1.14. Herstellung von 6-Methyl-2-(phenylsulfonyl)phenol (**16b**). 2.1.14.1. 2-(Methoxymethoxy)-3-methyl-1-(phenylthio)benzol (**21d**; durch Thiophenylierung von **21a** nach Methode F): 4,70 ml (6,58 mmol) 1,4M BuLi in Hexan, 0,99 ml (6,58 mmol) TMEDA, 1,00 g (6,57 mmol) **21a** (s. Exper. 2.1.3.1), 1,80 (8,24 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 20 ml THF. Durch Chromatographie des Rohprodukts an 200 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 100:1) erhielt man 1,13 g (4,34 mmol, 66%) öliges **21d**. IR (Film): 1580m, 1575m (arom. C=C); 1155s, 1070s, 960s (MOM-Ether); 770m, 735m, 685m (mono- und trisubst. Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,35 (s, CH<sub>3</sub>–C(3)); 3,63 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,10 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,9 (m, H–C(4), H–C(6)); 7,1 (m, H–C(5)); 7,23–7,37 (m, PhS). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S (260,4): C 69,20, H 6,20, S 12,32; gef.: C 69,12, H 6,12, S 12,24.

2.1.14.2. *6-Methyl-2-(phenylthio)phenol (16a)*. Man überführte (analog zu *Exper. 2.1.3.3*) 1,15 g (4,42 mmol) **21d** (20 ml MeOH, 80 mg (0,42 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 30 min Rückfluss, DC-Kontrolle (Hexan/AcOEt 8:1), Säulenchromatographie (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1)) in 0,88 g (4,07 mmol, 92%) farbll., öliges **16a** (s.a. [62]). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  283 (5030), 243 (12 210). IR (Film): 3425s (OH); 1585s (arom C=C); 1230s (C–O); 770m, 730s, 685s (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,30 (s, CH<sub>3</sub>–C(6)); 6,63 (s, OH); 6,85 (t, *J* = 7,6, H–C(4)); 7,06–7,25 (m, H–C(5), PhS); 7,37 (dd, *J* = 7,6, 1,1, H–C(3)). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>OS (216,3): C 72,18, H 5,59, S 14,83; gef.: C 72,23, H 5,67, S 15,03.

2.1.14.3. *Sulfoxidation von 16a*. In 50 ml HCO<sub>2</sub>H wurden 5,40 g (25,0 mmol) **16a** gelöst und die Lsg. mit 30 ml (260 mmol) 30% wässr. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt. Man liess 18 h bei RT. rühren, wobei das Produkt teilweise auskristallisierte. Zur vollständigen Abscheidung gab man unter Kühlung (Eisbad) langsam ca. 50 ml H<sub>2</sub>O zu. Anschliessend wurde abgesaugt, gründlich mit H<sub>2</sub>O gewaschen und i. V. einer Ölpumpe getrocknet: 6,00 g (24,2 mmol; 97%) **16b**. Schmp. 108° (AcOEt/Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  294 (3940), 274 (2110), 267 (1610), 238 (11 490), 219 (16 050). IR (KBr): 3340s (OH); 1590m (arom. C=C); 1230s (C–O); 1135s (SO<sub>2</sub>); 760m, 735s, 715s, 680s (mono- u. trisubst. Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,25 (s, CH<sub>3</sub>–C(6)); 6,86 (t, *J* = 7,7, H–C(4)); 7,30 (m, H–C(5)); 7,47–7,61 (m, H–C(3), *p*-H und 2 *m*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,94 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,30 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (248,3): C 62,88, H 4,87, S 12,91; gef.: C 62,82, H 4,90, S 13,05.

2.2. *Mit verzweigter Seitenkette vom Typ 12*. 2.2.1. *Herstellung von (RS)-10-(2'-Hydroxyphenyl)-2-decanol (rac-12a)*. 2.2.1.1. *10-Brom-1-decen (26; in Anlehnung an [63])*. Man erhitzte 92,14 g (0,50 mol) *10-Undecensäure (25a)* mit einem Überschuss an SOCl<sub>2</sub> (44 ml) 1 h unter Rückfluss. Nach Destillation (77–80°/0,1 Torr) erhielt man 94,32 g (93%) **25b** [64]. Zu einer Lsg. von 4,86 g (40 mmol) *2-Mercaptopyridin-N-oxid* (Herstellung s. [65]), 6,2 ml (44,5 mmol) Et<sub>3</sub>N und 7,9 ml (80 mmol) CBrCl<sub>3</sub> in 150 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde unter Eiskühlung und Rühren eine Lsg. von 8,6 ml (40 mmol) **25b** in 10 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> so zutropft, dass die Kolbeninnentemp. 15° nicht überstieg. Anschliessend bestrahlte man 250 min bei RT. mit einer 300-W-Glühbirne (*Osram*). Die Lsg. wurde 2mal mit je 150 ml 5% wässr. HCl und mit 200 ml ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das Lsgm. i. RV. entfernt. Den Rückstand chromatographierte man an 140 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 6:1) und destillierte das Eluat im Kugelrohr (Badtemp. 100–105°/0,2 Torr): 7,43 g (85%) **26**. IR (Film): 1640s (C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): 1,34–2,06 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 3,29–3,53 (m, 2 H–C(10)); 4,85, 5,01 (m, 2 H–C(1)); 5,8 (m, H–C(2)). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>Br (219,2): C 54,80, H 8,74; gef.: C 54,98, H 8,55.

2.2.1.2. *(RS)-10-Brom-2-decanol (rac-27a)*. Zu einer Lsg. von 10,18 g (31,9 mmol) Hg(OAc)<sub>2</sub> in 50 ml H<sub>2</sub>O gab man 50 ml THF, versetzte die gelbe Lsg. auf einmal mit 7,00 g (31,8 mmol) **26** und fügte nach 30 min Rühren zu der nun farblos gewordenen Lsg. 50 ml wässr. 3N NaOH-Lsg. zu (flockiger, orangefarbener Niederschlag). Unter weiterem Rühren wurden 32 ml einer 0,5M Lsg. von NaBH<sub>4</sub> in wässr. 3N NaOH-Lsg. zutropft und 1 h gerührt. Man filtrierte durch Baumwollwatte, sättigte die wässr. Phase mit NaCl und extrahierte 3mal mit 75 ml Et<sub>2</sub>O. Die vereinigten org. Extrakte wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), das Lsgm. i. RV. entfernt und der Rückstand an 150 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 6:1): 6,85 g (90%) öliges *rac-27a*. IR (Film): 3340s (br. OH). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,31–1,90 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 1,75 (s, OH); 3,38–3,43 (m, 2 H–C(10)); 3,74–3,81 (m, H–C(2)). Anal. ber. für C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>BrO (237,2): C 50,64, H 8,92, Br 33,69; gef.: C 50,57, H 8,78, Br 33,80.

2.2.1.3. *(9RS)-1-Brom-9-[(RS)- und (SR)-2'-tetrahydropyranloxy]decan (rac-27b; analog zu Exper. 2.1.5.1)*: 5,00 g (21 mmol) *rac-27a*, 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 ml (100 mmol) DHP, 8 h Rühren, Chromatographie (Hexan/AcOEt 6:1): 6,74 g (99%) öliges *rac-27b*. IR (Film): 1130s, 1080s, 1030s, 995s (THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,09, 1,21 (2 d, Verhältnis 1:1, *J* = 6,3, 3 H–C(10)); 1,24–1,95 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(8), 2 H–C(3') bis 2 H–C(5')); 3,40 (d, *J* = 6,9, 2 H–C(1)); 3,45–3,68 (m, H–C(6')); 3,70–3,79 (m, H–C(9)); 3,85–3,96 (m, H'–C(6')); 4,61–4,71 (2 m, H–C(2')). Anal. ber. für C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Br (321,3): C 56,07, H 9,09, Br 24,84; gef.: C 55,88, H 8,96, Br 25,10.

2.2.1.4. *(2RS)-10-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2'-tetrahydropyranloxy]decan (rac-18a; durch Alkylierung von 21b mit rac-27b nach Methode F)*: 46,8 ml (117 mmol), 2,5M BuLi in Hexan, 34,8 ml (234 mmol) TMEDA, 16,17 g (117 mmol) **21b** [44], 450 ml THF, 25,07 g (78 mmol) *rac-27b* in 120 ml THF. Man trennte flüchtige Bestandteile des Rohprodukts durch Kugelrohrdestillation (Badtemp. 100°/0,1 Torr) ab und chromatographierte an 480 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 10:1). Eine Mischfraktion (5,52 g) trennte man durch erneute Chromatographie (120 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 20:1): 25,05 g (85%) *rac-18a*. Die spektroskopischen Daten stimmten mit der in *Exper. 2.2.4.6* beschriebenen Verb. überein. Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (378,6): C 72,98, H 10,12; gef.: C 72,89, H 10,03.

2.2.1.5. *rac-12a*. Man überführte 1,62 g (4,3 mmol) *rac-18a* nach Bedingungen von *Exper. 2.1.3.3* und anschliessender Chromatographie an 50 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 2:1) in 0,955 g (92%) *rac-12a*. Schmp. 34–35° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). IR (KBr): 3520m (OH); 1580s (arom. C=C); 740s (*o*-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,19 (d, *J* = 6,1, 3 H–C(1)); 1,23, 1,63 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 2,59 (t, *J* = 7,7, 2 H–C(10)); 3,75–3,86

(*m*, H–C(2); 4,95 (*s*, OH), 6,74–6,77 (*m*, H–C(3')); 6,83–6,89 (*m*, H–C(5')); 7,04–7,17 (*m*, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (250,4): C 76,75, H 10,47; gef.: C 76,64, H 10,34.

2.2.2. Herstellung von (RS)-10-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-2-decanol (*rac*-**12b**). 2.2.2.1. 1-(Methoxymethoxy)-4-methylbenzol (**21c**; analog zu Exper. 2.1.3.1 und [44]): 7,30 g (67,5 mmol) *p*-Cresol, 30 ml (458 mmol) Dimethoxymethan, 0,13 g (0,66 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 45 h, Kugelrohrdestillation (40–50°/0,07 Torr; [45]: 40°/0,05 Torr); 9,15 g (89%) öliges **21c**. IR (Film): 1620*m*, 1585*w*, 1520*s* (arom. C=C); 1230*s*, 1195*s*, 1170*m*, 1150*s*, 1075*s*, 1005*s* (MOM-Ether); 815*s* (*p*-disubst. Benzol); [45]: 1600, 1500, 1080, 1000. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2,2 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(4)); 3,4 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 5,05 (*s*, OCH<sub>2</sub>O), 6,9–7,1 (*m*, H–C(2), H–C(3), H–C(5), H–C(6)). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (152,2): C 71,03, H 7,94; gef.: C 71,01; H 7,82.

2.2.2.2. (2RS)-10-[2'-(Methoxymethoxy)-5'-methylphenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2''-tetrahydropyranloxy]-decan (*rac*-**18b**; durch Alkylierung von **21c** mit *rac*-**27b** nach Methode F): 24,8 ml (36 mmol), 1,45 M BuLi in Hexan, 6,7 ml (45 mmol) TMEDA, 6,85 g (45 mmol) **21c**, 120 ml THF, 9,64 g (30 mmol) *rac*-**27b** in 30 ml THF. Das Rohprodukt wurde an 290 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 10:1) und dann im Kugelrohr (Badtemp. 100°/0,07 Torr) von überschüssigem **21c** befreit. Der Rückstand bestand aus 9,36 g (80%) öligem *rac*-**18b**. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:0,5, 2mal Recycl.). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 276 (1700), 282 (1490). IR (Film): 1610*w* (arom. C=C); 1195*s*, 1145*s*, 1125*s*, 1065*s*, 1005*s* (MOM- und THP-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,21 (2 *d*, *J* = 6,1, 6,3, 3 H–C(1)); 1,26–1,85 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,26 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(5'')); 2,58 (*wt*, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(10)); 3,38–3,52 (*m*, H–C(6'')); 3,47 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,70–3,78 (*m*, H–C(2)); 3,89–3,93 (*m*, H'–C(6'')); 4,61–4,64, 4,69–4,72 (2 *m*, H–C(2'')); 5,16 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–6,95 (*m*, H–C(3'), H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (321,3): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,40, H 10,13.

2.2.2.3. *rac*-**12b**. Man überführte 5,60 g (14,3 mmol) *rac*-**18b** nach den Bedingungen von Exper. 2.1.3.3 (0,27 g (1,42 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 300 ml MeOH, 90 min) und anschliessender Säulenchromatographie (130 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 1:1) in 3,70 g (98%) öliges *rac*-**12b**. Eine anal. Probe wurde im Kugelrohr destilliert (Badtemp. 195–215°/0,03 Torr). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 218 (2410), 281 (2370). IR (Film): 3330*s* (br., OH); 1620*w*, 1500*m* (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,30–1,63 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 2,24 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(5'')); 2,55 (*t*, *J* = 7,7, 2 H–C(10)); 3,77–3,84 (*m*, H–C(2)); 5,39 (*s*, OH); 6,65 (*d*, *J*(H–C(3'), H–C(4')) = 8,0, H–C(3'')); 6,85 (*dd*, *J*(H–C(4'), H–C(3')) = 8,0, *J*(H–C(4'), H–C(6')) = 2,0, H–C(4'')); 6,90 (*d*, *J*(H–C(6'), H–C(4')) = 2,0, H–C(6'')). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (264,4): C 77,22, H 10,67; gef.: C 77,08, H 10,62.

2.2.3. Herstellung von (RS)-10-(2'-Hydroxy-3'-methylphenyl)-2-decanol (*rac*-**12c**). 2.2.3.1. (2RS)-10-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-methylphenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2''-tetrahydropyranloxy]decan (*rac*-**18c**; durch Alkylierung von **21a** mit *rac*-**27b** nach Methode F): 24,9 ml (37,3 mmol), 1,5 M BuLi in Hexan, 6,2 ml (37,3 mmol) TMEDA, 6,00 g (39 mmol) **21a** (s. Exper. 2.1.3.1), 40 ml THF, 8,00 g (24,9 mmol) *rac*-**27b** in 20 ml THF. Flüchtige Bestandteile des Rohprodukts wurden im Kugelrohr entfernt (Badtemp. 100–110°/0,04 Torr) und der Rückstand an 1000 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 10:1): 7,91 g (80%) öliges *rac*-**18c**. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1, 4mal Recycl.). IR (Film): 1595*w* (arom. C=C); 1200*m*, 1160*s*, 1140*s*, 1115*s*, 1070*s*, 1020*s*, 980*s* (THP- u. MOM-Ether). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,21 (2 *d*, *J* = 6,1, 6,3, 3 H–C(1)); 1,18–1,84 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,30 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(3'')); 2,63 (*wt*, *J* ≈ 8, 2 H–C(10)); 3,46–3,53 (*m*, H–C(6'')); 3,61 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,75 (*m*, H–C(2)); 3,90 (*m*, H'–C(6'')); 4,63–4,70 (2 *m*, H–C(2'')); 4,95 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,93–7,05 (*m*, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (392,6): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,63, H 10,08.

2.2.3.2. *rac*-**12c**. Man überführte 4,70 g (12 mmol) *rac*-**18c** analog zu Exper. 2.1.3.3 (0,2 g (1 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O, 25 ml MeOH, 5 h Rückfluss, Chromatographie an 150 g Kieselgel mit Hexan/AcOEt 4:1) in 2,68 g (84%) öliges *rac*-**12c**. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 272,5 (1700), 276,5 (sh, 1645). IR (Film): 3450*s* (br., OH); 1600*m* (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,20–1,69 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 2,58 (*t*, *J* = 7,5, 2 H–C(10)); 3,78–3,90 (*m*, H–C(2)); 4,75 (*s*, OH); 6,77 (*t*, *J* = 7,5, H–C(5'')); 6,97 (*d*, *J* = 7,5, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub> (264,4): C 77,22, H 10,27; gef.: C 76,95, H 10,42.

2.2.4. Herstellung von (RS)-10-[2'-Hydroxy-3'-(phenylthio)phenyl]-2-decanol (*rac*-**12d**). – 2.2.4.1. (E)- und (Z)-7-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]hept-6-en-1-ol (**23c** bzw. **24c**). Zu 53,2 g (0,12 mol) **20c** (Herstellung aus **20a** s. [48]) in 400 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF wurden unter N<sub>2</sub> und intensivem magnetischem Rühren 150 ml (0,24 mol) einer 1,6 M Lsg. von BuLi in Hexan innerhalb 1 h so zugegeben, dass schwacher Rückfluss entstand. Man liess die tiefrote Lsg. noch 30 min bei RT. rühren und tropft dann innerhalb 30 min 23,93 g (0,144 mol) 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd (**22b**; Herstellung s. [66]) in 80 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF zu. Nach 3 h Rühren bei RT. goss man das gelbe Gemisch auf 550 ml H<sub>2</sub>O und 50 g Eis, trennte die Phasen, extrahierte die wässr. 3mal mit Et<sub>2</sub>O, wusch alle vereinigten org. Phasen je 2mal mit H<sub>2</sub>O und ges. wässr. NaCl-Lsg. neutral und trocknete (MgSO<sub>4</sub>). Das Lsgm. wurde i. RV. weitgehend entfernt und der ölige Rückstand mit Et<sub>2</sub>O/Hexan versetzt. Das

dabei anfallende  $\text{Ph}_3\text{PO}$  wurde abgesaugt und das Filtrat von Lsgm. befreit. Der Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (600 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 12:10) und anschließende Kugelrohrdestillation (Badtemp. 135–145°/0,05 Torr) gereinigt: 20,74 g (69%) Produkt, in dem **23c**/**24c** im Verhältnis von 6:4 vorlagen ( $^1\text{H-NMR}$ ) und das direkt für die Hydrierung (*Exper.* 2.2.4.2) verwendet wurde. Zur Charakterisierung von **23c** und **24c** wurde das Gemisch durch präp. HPLC (i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$ /AcOMe 10:12:1, Smal. Recycl.) aufgetrennt. Man erhielt **23c** und **24c** als farblose Flüssigkeiten.

**23c**: UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  252 (15580), 293 (3790); IR (Film): 3350m (OH); 1650w (C=C); 1600m, 1580w, 1485s (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1000s (MOM-Ether); 970s (CH=CH, (E)); 750s (1,2-subst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,31 (s, OH); 1,39–1,63 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(4)); 2,25 ( $\psi dq$ ,  $J = 7,4, 1,4, 2 \text{ H-C(5)}$ ); 3,50 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,65 (t,  $J(\text{H-C(1), H-C(2)}) = 6,5, 2 \text{ H-C(1)}$ ); 5,20 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,20 (dt,  $J(\text{H-C(6), H-C(7)}) = 15,9, J(\text{H-C(6), H-C(5)}) = 7,0, \text{H-C(6)}$ ); 6,73 (d,  $J(\text{H-C(7), H-C(6)}) = 15,9, \text{H-C(7)}$ ); 6,96 (dt,  $J = 7,4, J(\text{H-C(5')}, \text{H-C(3')}) = 1,3, \text{H-C(5')}$ ); 7,06 (dd,  $J(\text{H-C(3')}, \text{H-C(4')}) = 8,3, J(\text{H-C(3'), H-C(5')}) = 1,3, \text{H-C(3')}$ ); 7,16 (m,  $\text{H-C(4')}$ ); 7,44 (dd,  $J(\text{H-C(6')}, \text{H-C(5')}) = 7,6, J(\text{H-C(6'), H-C(4')}) = 1,6, \text{H-C(6')}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (250,3): C 71,97, H 8,86; gef.: C 71,82, H 8,77.

**24c**: UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  241 (11110), 282 (2390). IR (Film): 3350m (OH); 1600m, 1580w, 1485s (arom. C=C); 1230m, 1150s, 1070s, 1000s (MOM-Ether); 750s (1,2-disubst. Aromat).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,33–1,56 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(4), OH); 2,27 ( $\psi dq$ ,  $J = 7,3, 1,6, 2 \text{ H-C(5)}$ ); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,60 (t,  $J(\text{H-C(1), H-C(2)}) = 6,5, 2 \text{ H-C(1)}$ ); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 5,72 (dt,  $J(\text{H-C(6), H-C(7)}) = 11,6, J(\text{H-C(6), H-C(5)}) = 7,3, \text{H-C(6)}$ ); 6,53 (d,  $J(\text{H-C(7), H-C(6)}) = 11,6, \text{H-C(7)}$ ); 6,98 (dt,  $J = 7,4, J(\text{H-C(5')}, \text{H-C(3')}) = 1,2, \text{H-C(5')}$ ); 7,10 (dd,  $J(\text{H-C(3')}, \text{H-C(4')}) = 8,2, J(\text{H-C(3'), H-C(5')}) = 1,2, \text{H-C(3')}$ ); 7,21 (m,  $\text{H-C(4')}, \text{H-C(6')}$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (250,3): C 71,97, H 8,86; gef.: C 71,89, H 8,84.

2.2.4.2. 7-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]heptan-1-ol (**19r**). In 60 ml EtOH wurde 17,00 g (67,9 mmol) **23c**/**24c** mit ca. 1,7 g Raney-Ni [50] bei RT. und 4 bar  $\text{H}_2$ -Druck 2 h hydriert (Schüttelmaschine). Nach Filtration, Entfernen des Lsgm. i. V. und Kugelrohrdestillation (150–160°/0,04 Torr) erhielt man 16,74 g (66,3 mmol, 98%) **19r** als farblose Flüssigkeit. GC: 3% XE 60, 205°. IR (Film): 3660–3120m (OH); 1600w, 1580w, 1490s (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1075s, 1000s (MOM-Ether); 750s (1,2-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,35 ( $\psi s$ , 2 H–C(3) bis 2 H–C(5)); 1,43 (s, OH); 1,57 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(6)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J = 7,8, 7,5, 2 \text{ H-C(7)}$ ); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,62 (t,  $J = 6,4, 2 \text{ H-C(1)}$ ); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (dt,  $J = 7,3, J(\text{H-C(5')}, \text{H-C(3')}) = 1,3, \text{H-C(5')}$ ); 7,04 (m,  $\text{H-C(3')}$ ); 7,13 (m,  $\text{H-C(4')}, \text{H-C(6')}$ ). Einstrahlen bei 7,13 (1,57) ergab s für 6,92 und 7,04 (2,62 und 3,62). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (252,4): C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,27, H 9,38.

2.2.4.3. Methansulfonsäure-7-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]heptyl}ester (**19s**). Analog zu *Exper.* 2.1.13.2 wurden 17,30 g (68,5 mmol) **19r** zu 22,3 g (quant.) **19s** umgesetzt (260 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 14,4 ml (103 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$ , –8°, 5,85 ml (75,5 mmol)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ ; 1 h 0°). Eine anal. Probe erhielt man durch Filtration über Kieselgel (Hexan/AcOEt 12:10). IR (Film): 1600w, 1585w, 1495m (arom. C=C); 1350s, 1175s ( $\text{SO}_2 - \text{O}$ ) 1230m, 1150m, 1070m, 1000m (MOM-Ether); 750m (1,2-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,37 ( $\psi s$ , 2 H–C(3) bis 2 H–C(5)); 1,60 (m, 2 H–C(6)); 1,74 (m, 2 H–C(2)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J = 7,9, 7,5, 2 \text{ H-C(7)}$ ); 2,99 (s,  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ ); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4,21 (t,  $J = 6,5, 2 \text{ H-C(1)}$ ); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,93 (dt,  $J = 7,3, J(\text{H-C(5')}, \text{H-C(3')}) = 1,3, \text{H-C(5')}$ ); 7,05 (m,  $\text{H-C(3')}$ ); 7,13 (m,  $\text{H-C(4')}, \text{H-C(6')}$ ). Einstrahlen bei 1,74 (1,60) ergab s für Signal bei 4,21 (2,62). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{S}$  (330,4): C 58,16, H 7,93, S 9,70; gef.: C 58,09, H 7,78, S 9,85.

2.2.4.4. 1-Brom-7-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]heptan (**19t**). In 180 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Aceton wurden 22,3 g (68,5 mmol) **19s** gelöst und unter  $\text{N}_2$  bei 0° 23,8 g (274 mmol) LiBr portionsweise zugegeben. Nach 14 h Rühren bei RT. wurde von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat eingengt, in  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden je einmal mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Entfernen des Lsgm. i. V. und Destillation des Rückstands an einer Vigreux-Kolonnen (143–146°/0,07 Torr) erbrachte 17,95 g (83% bezogen auf **19r**) **19t** als farblose Flüssigkeit. Eine anal. Probe erhielt man durch Säulenchromatographie (Hexan/AcOEt 10:1). GC: 3% XE60, 200°. IR (Film): 1660w, 1580w, 1490m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1075s, 1000s (MOM-Ether); 750m (1,2-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,38 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(5)); 1,58 (m, 2 H–C(6)); 1,84 (m, 2 H–C(2)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J = 7,9, 7,5, 2 \text{ H-C(7)}$ ); 3,40 (t,  $J = 6,8, 2 \text{ H-C(1)}$ ); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (dt,  $J = 7,3, J(\text{H-C(5')}, \text{H-C(3')}) = 1,3, \text{H-C(5')}$ ); 7,04 (m,  $\text{H-C(3')}$ ); 7,13 (m,  $\text{H-C(4')}, \text{H-C(6')}$ ). Einstrahlen bei 1,58 (1,84) ergab s bei 2,62 (3,40). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrO}_2$  (315,3): C 57,15, H 7,35, Br 25,35; gef.: C 57,32, H 7,30, Br 25,58.

2.2.4.5. (RS)-10-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-decanol (*rac*-**18d**). Unter trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre wurde ein Gemisch aus 1,785 g (73,2 mmol) Mg, 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freies THF und 0,2 ml 1,2-Dibromethan unter Rückfluss erhitzt. Innerhalb von 2,5 h tropfte man unter magnetischem Rühren eine Lsg. von 22,2 g (70,4 mmol) destilliertem **19t** in 350 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF zu und erhitze weitere 2 h unter Rückfluss. Danach kühlte man auf –5° ab, versetzte mit 6,0 ml (85,7 mmol) (RS)-2-Methyloxiran (*rac*-**28**) gab rasch 1,12 g (5,4 mmol) 1,5-

*Cyclooctadienkupfer(1)-chlorid* [31a] zu, worauf sich die Lsg. sofort schwarz färbte und die Kolben-Innentemp. trotz guter Kühlung kurzzeitig auf 25° anstieg. Nachdem die Temp. 1 h bei 0° gehalten worden war, liess man unter Aufwärmen auf RT. noch 16 h rühren. Das Gemisch wurde auf 600 ml kalte, ges. wässr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. gegossen, nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  die org. Phase abgetrennt, die wässr. Lsg. mit  $\text{NaCl}$  versetzt und 3mal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg. gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und das Lsgm. i. V. entfernt. Durch Säulenchromatographie (650 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 12:10) des Rohprodukts erhielt man 16,58 g (80%) öliges *rac*-**18d**. GC: 3% *XE* 60, 210°. IR (Film): 3640–3120m (OH); 1600m, 1590m, 1490s (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1075s, 1005s (MOM-Ether); 750s (1,2-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,18 (*d*,  $J(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = 6,2$ , 3 H-C(1)); 1,31–1,41 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(8), OH); 1,57 (*m*, 2 H-C(9)); 2,62 ( $\psi$ t,  $J = 7,9$ , 7,4, 2 H-C(10)); 3,48 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,77 (*m*, H-C(2)); 5,19 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (*dt*,  $J = 7,3$ ,  $J(\text{H-C}(5'), \text{H-C}(3')) = 1,3$ , H-C(5')); 7,04 (*m*, H-C(3')); 7,13 (*m*, H-C(4'), H-C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$  (294,4): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,30, H 10,10.

2.2.4.6. (2*RS*)-10-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-[(*RS*)- und (*SR*)-2"-tetrahydropyranloxy]decan (*rac*-**18a**); analog zu *Exper. 2.1.5.1*): 16,5 g (56 mmol) *rac*-**18d**, 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10,2 ml (112 mmol) DHP, 1 h 0°, 16 h RT., Chromatographie (300 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 3:1): 21,9 g (99%) öliges *rac*-**18a**. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:2, 1mal Recycl.). IR (Film): 1600w, 1585w, 1490m (arom C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1015s, 1000s (MOM- u. THP-Ether); 750m (1,2-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,10, 1,22 (2 *d*, Verhältnis 1:1,  $J = 6,1$ , 6,3, 3 H-C(1)); 1,26–1,87 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), 2 H-C(3'') bis 2 H-C(5'')); 2,62 ( $\psi$ t,  $J \approx 7,9$ , 7,5, 2 H-C(10)); 3,48 (*s* überlagert von *m*,  $\text{CH}_3\text{O}$ , H-C(6'')); 3,74 (*m*, H-C(2)); 3,90 (*m*, H'-C(6'')); 4,63, 4,70 (2  $\psi$ t, H-C(2'')); 5,19 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (*dt*,  $J = 7,4$ , 1,3, H-C(5'')); 7,05 (*m*, H-C(3'')); 7,13 (*m*, H-C(4'), H-C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_4$  (378,6): C 72,98, H 10,12; gef.: C 73,08, H 9,86.

2.2.4.7. (2*RS*)-10-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[(*RS*)- und (*SR*)-2"-tetrahydropyranloxy]decan (*rac*-**18e**; durch Thiophenylierung von *rac*-**18a** nach *Methode F*): 40,9 ml (63,4 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 10,1 ml (67 mmol) TMEDA, 20,50 g (54,15 mmol) *rac*-**18a**, 300 ml THF, 15,49 g (70,9 mmol)  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  in 70 ml THF. Durch Säulenchromatographie des gelblichen Rohprodukts (35 g) an 560 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1) erhielt man 20,5 g (78%) *rac*-**18e**. Eine anal. Probe reinigte man durch präp. HPLC ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AcOEt}$  10:0,2; analyt.:  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AcOEt}$  10:0,2, Nucleosil 50-10, Refraktom. und 280 nm) IR (Film): 1585w (arom C=C); 1150s, 1070s, 1020s, 960s (MOM- u. THP-Ether); 750m (1,2,3-trisubst. Benzol); 735m, 685m (monosubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,10, 1,22 (2 *d*,  $J = 6,1$ , 6,3, 3 H-C(1)); 1,31–1,85 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), 2 H-C(3'') bis 2 H-C(5'')); 2,69 ( $\psi$ t,  $J = 8,0$ , 7,7, 2 H-C(10)); 3,48 (*m*, H-C(6'')); 3,62 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,74 (*m*, H-C(2)); 3,90 (*m*, H-C(6'')); 4,6, 4,71 (2  $\psi$ t, Verhältnis 1:1, H-C(2'')); 5,10 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,91 (*dd*,  $J(\text{H-C}(6'), \text{H-C}(5')) = 7,8$ ,  $J(\text{H-C}(6'), \text{H-C}(4')) = 2,2$ , H-C(6'')); 6,95 ( $\psi$ t,  $J(\text{H-C}(5'), \text{H-C}(6')) = 7,8$ ,  $J(\text{H-C}(5'), \text{H-C}(4')) = 7,1$ , H-C(5'')); 7,08 (*dd*,  $J(\text{H-C}(4'), \text{H-C}(5')) = 7,1$ ,  $J(\text{H-C}(4'), \text{H-C}(6')) = 2,2$ , H-C(4'')); 7,30 (*m*, PhS). Anal. ber. für  $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{S}$  (488,7): C 71,56, H 8,70, S 6,58; gef.: C 71,44, H 8,61, S 6,47.

2.2.4.8. *rac*-**12d**. Man überführte 19,5 g (40 mmol) *rac*-**18e** nach den Bedingungen von *Exper. 2.1.8.2* (1,52 g (8 mmol) TsOH· $\text{H}_2\text{O}$ , 500 ml MeOH, 1,5 h, Zugabe von 2,5 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  vor der Aufarbeitung) und anschliessender Säulenchromatographie (560 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 2:1) in 11,61 g (81%) *rac*-**12d**. Schmp. 58–59° ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  242 (12420), 283,5 (5290). IR (KBr): 3550m, 3350m (OH); 1580m (arom. C=C); 750s (1,2,3-trisubst. Benzol); 720m, 685s (monosubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,18 (*d*,  $J(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = 6,2$ , 3 H-C(1)); 1,30–1,41 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(8), OH); 1,62 (*m*, 2 H-C(9)); 2,66 ( $\psi$ t,  $J \approx 7,9$ , 7,5, 2 H-C(10)); 3,78 (*m*, H-C(2)); 6,63 (*s*, OH); 6,87 ( $\psi$ t,  $J \approx 7,6$ , H-C(5'')); 7,05–7,25 (*m*, PhS, H-C(6'')); 7,37 (*dd*,  $J(\text{H-C}(4'), \text{H-C}(5')) = 7,7$ ,  $J(\text{H-C}(4'), \text{H-C}(6')) = 1,7$ , H-C(4')). Anal. ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$  (358,5): C 73,70, H 8,43, S 8,94; gef.: C 73,81, H 8,45, S 9,06.

2.2.5. Herstellung von (*RS*)-10-[2'-Hydroxy-5'-methyl-3'-(methylthio)phenyl]-2-decanol (*rac*-**12f**). 2.2.5.1. (2*RS*)-10-[2'-(Methoxymethoxy)-5'-methyl-3'-(methylthio)phenyl]-2-[(*RS*)- und (*SR*)-2"-tetrahydropyranloxy]decan (*rac*-**18f**; durch Thiomethylierung von *rac*-**18b** nach *Methode F*): 16,8 ml (26 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 4,5 ml (30 mmol) TMEDA, 7,80 g (20 mmol) *rac*-**18b** (s. *Exper. 2.2.2.2*) in 150 ml THF, 2,31 ml (26 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{S}_2$  in 50 ml THF. Durch Säulenchromatographie (200 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 20:1) erhielt man 6,52 g (74%) *rac*-**12f** als farbloses Öl. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  253 (8220). IR (Film): 1600m, 1575m (arom. C=C); 1200s, 1155s, 1130s, 1070s, 1030s, 1020s, 995m, 965s (MOM- u. THP-Ether).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,00, 1,21 (2 *d*,  $J = 6,1$ , 6,3, 3 H-C(1)); 1,29–1,85 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), 2 H-C(3'') bis 2 H-C(5'')); 2,29 (*s*,  $\text{CH}_3\text{-C}(5'')$ ); 2,41 (*s*,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 2,61 (*t*,  $J(\text{H-C}(10), \text{H-C}(9)) = 7,9$ , 2 H-C(10)); 3,44–3,52 (*m*, H-C(6'')); 3,63 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,65–3,80 (*m*, H-C(2)); 3,85–3,96 (*m*, H'-C(6'')); 4,61–4,64, 4,69–4,72 (2 *m*, H-C(2'')); 5,00 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,79 ( $\psi$ s, H-C(4'), H-C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{S}$  (438,7): C 68,45, H 9,65, S 7,31; gef.: C 68,50, H 9,61, S 7,15.

2.2.5.2. *rac*-**12f**. Man überführte 2,91 g (6,63 mmol) *rac*-**18f** analog zu *Exper. 2.1.8.2* (Anstelle von  $\text{Et}_3\text{N}$  Zugabe von 15 ml ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. vor der Aufarbeitung, Säulenchromatographie an 150 g Kieselgel



(Cyclohexan/AcOEt 6:1) in 1,99 g (97%) *rac*-**12f**. Schmp. 37–38° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  251,5 (3240), 292,5 (3810). IR (KBr): 3460m (OH); 1600m (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H-C(1)); 1,31–1,62 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), OH); 2,24, 2,41 (2 *s*, CH<sub>3</sub>-C(5'), CH<sub>3</sub>S); 2,59 (*t*, *J* = 7,7, 2 H-C(10)); 3,76–3,85 (*m*, H-C(2)); 6,58 (*s*, OH); 6,90 (*d*, *J* = 1,6, H-C(6')); 7,13 (*d*, *J* = 1,7, H-C(4')). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>S (310,5): C 69,63, H 9,74, S 10,33; gef.: C 69,52, H 9,57, S 10,37.

2.2.6. Herstellung von (RS)-10-[2'-Hydroxy-5'-methyl-3'-(phenylthio)phenyl]-2-decanol (*rac*-**12h**). 2.2.6.1. (2RS)-10-[2'-(Methoxymethoxy)-5'-methyl-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranyloxy]decan (*rac*-**18g**; durch Thiophenylierung von *rac*-**18b** nach Methode F): 5,9 ml (9,2 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 1,4 ml (9,5 mmol) TMEDA, 20 ml THF, 3,00 g (7,64 mmol) *rac*-**18b** (s. Exper. 2.2.2.2) in 10 ml THF, 2,17 g (9,94 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 50 ml THF. Chromatographie (l. 150 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 20:1; 2. 50 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 10:1) des Rohprodukts ergab 3,05 g (80%) öliges *rac*-**18g**, das laut <sup>1</sup>H-NMR noch ca. 5% Edukt *rac*-**18b** enthielt. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1,5, 1mal Recycl.). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  249,5 (11620), 276,5 (5340). IR (Film): 1585m, 1500w (arom. C=C); 1195s, 1155s, 1130s, 1070s, 1020s, 990m, 965m (MOM u. THP). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,21 (2 *d*, *J* = 6,2, 6,3, 3 H-C(1)); 1,25–1,87 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), 2 H-C(3'') bis 2 H-C(5'')); 2,18 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(5')); 2,61 (*t*, *J* = 7,9, 2 H-C(10)); 3,44–3,52 (*m*, H-C(6'')); 3,60 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,68–3,81 (*m*, H-C(2)); 3,85–3,96 (*m*, H'-C(6'')); 4,62–4,64, 4,69–4,72 (2 *m*, H-C(2'')); 5,05 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,77–6,94 (*m*, H-C(4'), H-C(6')); 7,21–7,33 (*m*, PhS). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>S (500,7): C 71,96, H 8,86, S 6,40; gef.: C 71,88, H 8,91, S 6,34.

2.2.6.2. *rac*-**12h**. Man überführte 2,90 g (5,79 mmol) *rac*-**18g** analog zu Exper. 2.1.8.2 (Zugabe von 10 ml ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. anstatt Et<sub>3</sub>N vor der Aufarbeitung. Säulenchromatographie an 80 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 6:1) in 1,86 g (86%) öliges *rac*-**12h**. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (i-Hexan/AcOEt 10:3, 1mal Recycl.). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  241 (12550), 292 (4880). IR (Film): 3420m (br., OH); 1585m (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,17 (*d*, *J* = 6,1, 3 H-C(1)); 1,26 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(9), OH); 2,25 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(5')); 2,26 (*t*, *J* = 7,9, 2 H-C(10)); 3,74–3,84 (*m*, H-C(2)); 6,45 (*s*, OH); 7,02–7,25 (*m*, H-C(4'), H-C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S (372,6): C 74,15, H 8,66, S 8,61; gef.: C 73,95, H 8,59, S 8,46.

2.2.7. Herstellung von (RS)-11-[2'-Hydroxy-3'-(phenylthio)phenyl]-2-undecanol (*rac*-**12j**) und (RS)-11-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-undecanol (*rac*-**12k**). 2.2.7.1. 8-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-[(RS)-2"-tetrahydropyranyloxy]octan (**19u**; durch Alkylierung von **21b** mit **20e** nach Methode F): 116 ml (0,18 mol) 1,55M BuLi in Hexan, 32 ml (0,21 mol) TMEDA, 27,6 g (0,2 mol) **21b** [44] in 60 ml THF, 580 ml THF, 33,93 g (0,115 mol) **20e** (s. Exper. 2.1.5.1) in 175 ml THF. Flüchtige Anteile des Rohprodukts wurden im Kugelrohr (Badtemp. 85°/0,12 Torr) entfernt und der Rückstand (41 g) an 600 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 20:1): 31,50 g (78%) öliges, farbloses **19u**. IR (Film): 1600w, 1585w, 1490m (arom. C=C); 1230m, 1150s, 1070s, 1025s, 1015s, 1000s (MOM- u. THP-Ether); 745m (1,2-disubst. Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,32–1,87 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(7), 2 H-C(3'') bis 2 H-C(5'')); 2,62 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,5, 2 H-C(8)); 3,40 (*dt*, *J*<sub>gem</sub> = 9,5, *J* = 6,7, H-C(1)); 3,48 (*s* überlagert von *m*, CH<sub>3</sub>O, H-C(6'')); 3,73 (*dt*, *J*<sub>gem</sub> = 9,5, *J* = 6,9, H'-C(1)); 3,87 (*m*, H'-C(6'')); 4,57 (*m*, H-C(2'')); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O), 6,89–7,17 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> (350,5): C 71,96, H 9,78; gef.: C 71,87, H 9,77.

2.2.7.2. 8-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-octanol (**19v**; analog zu Exper. 2.1.13.1): 31,50 g (0,90 mol) **19u**, 750 ml MeOH, 0,5 g (2 mmol) PPTS, 45 min. Nach Kugelrohrdestillation (Badtemp. 140°/0,09 Torr) erhielt man 23,32 g (97%) öliges **19v**. Eine anal. Probe erhielt man durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/AcOEt 4:1). IR (Film): 3320m (br., OH); 1600w, 1585w, 1485m (arom. C=C); 1230s; 1150s, 1070s, 995s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,33–1,61 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(7), OH); 2,62 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,5, 2 H-C(8)); 3,48 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,62 ( $\psi$ q, wird beim D<sub>2</sub>O Austausch zum *t* mit *J* = 6,5, 2 H-C(1)); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,17 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (266,4): C 72,14, H 9,84; gef.: C 71,98, H 9,75.

2.2.7.3. Methansulfonsäure- $\{8-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]octyl\}$ ester (**19w**; analog zu Exper. 2.1.13.2). Aus 22,82 g (85,7 mmol) **19v** erhielt man mit 15,5 ml (111 mmol) Et<sub>3</sub>N und 7,3 ml (94,2 mmol) CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>Cl 29,51 g (quant.) öliges **19w**. Eine anal. Probe reinigte man durch Säulenchromatographie (Hexan/AcOEt 4:1). IR (Film): 1600w, 1585w, 1485m (arom. C=C); 1350s, 1170s (SO<sub>2</sub> - O); 1230s, 1150s, 1070s, 990s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,34–1,77 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(7)); 2,62 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,5, 2 H-C(8)); 2,99 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>); 3,48 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 4,21 (*t*, *J* = 6,6, 2 H-C(1)); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,90–7,17 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>S (344,5): C 59,28, H 8,19, S 9,31; gef.: C 59,15, H 8,21, S 9,39.

2.2.7.4. 1-Brom-8-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]octan (**19x**). Analog zu Exper. 2.2.4.4 erhielt man aus 29,03 g (84,3 mmol) **19w** durch Umsetzung mit 30,2 g (350 mmol) LiBr in 600 ml Aceton (24 h) und Destillation des Rohprodukts (Vigreux-Kolonnen, 171°/0,5 Torr) 22,11 g (80%) **19x**. GC: 3% XE 60, 200°. IR (Film): 1600m, 1585m, 1485m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1000s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,34–1,50 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(6)); 1,53–1,62 (*m*, 2 H-C(7)); 1,62–1,90 ( $\psi$ quint., 2 H-C(2)); 2,62 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,5,

2 H–C(8)); 3,40 (*t*, *J* = 6,9, 2 H–C(1)); 3,48 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 5,20 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,90–7,17 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Br (329,3): C 58,36, H 7,65, Br 24,27; gef.: C 58,41, H 7,49, Br 24,44.

2.2.7.5. (RS)-11-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-undecanol (*rac*-**18h**). Analog zu *Exper.* 2.2.4.5 erhielt man aus 21,1 g (64,1 mmol) *rac*-**19x** und 4,8 ml (67,3 mmol) *rac*-**28** nach Chromatographie des Rohprodukts an 600 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) 14,27 g (72%) öliges *rac*-**18h**. GC: 3% XE 60, 210°. IR (Film): 3320*m* (br., OH); 1600*w*, 1585*w*, 1485*m* (arom. C=C); 1225*s*; 1145*s*, 1070*m*, 995*s* (MOM), 745*m* (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,29–1,64 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), OH); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,5, 2 H–C(11)); 3,49 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,77 (*m*, H–C(2)); 5,20 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,80–7,17 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (308,5): C 73,98, H 10,46; gef.: C 74,08, H 10,37.

2.2.7.6. (2RS)-11-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranloxy]undecan (*rac*-**18i**). Analog zu *Exper.* 2.1.5.1 setzte man 13,72 g (44,6 mmol) *rac*-**18h** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 9 ml (99 mmol) DHP unter Zusatz von 40 mg PPTS um, reinigte das Rohprodukt (21 g) durch Chromatographie an 300 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 4:1) und erhielt 17,29 g (99%) öliges *rac*-**18i**. IR (Film): 1600*w*, 1585*w*, 1490*m* (arom. C=C); 1230*m*, 1150*m*, 1070*m*, 1015*s*, 1000*s* (MOM- u. THP-Ether); 745*m* (1,2-disubst. Benzol); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,21 (2 *d*, *J* = 6,0, 6,2, 3 H–C(1)); 1,2–1,9 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')), 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(11)); 3,48 (*s* überlagert von *m*, CH<sub>3</sub>O, H–C(6'')); 3,65–3,8 (*m*, H–C(2)); 3,89 (*m*, H'–C(6'')); 4,63, 4,70 (2 *m*, H–C(2'')); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,15 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub> (392,6): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,52, H 10,33.

2.2.7.7. (2RS)-11-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranloxy]undecan (*rac*-**18j**; durch Thiophenylierung von *rac*-**18i** nach *Methode F*): 36 ml (55 mmol), 1,55*m* BuLi in Hexan, 8,75 ml (58 mmol) TMEDA, 17,10 g (43,6 mmol) *rac*-**18i** in 300 ml THF, 14,27 g (65,3 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 100 ml THF. Nach Chromatographie des Rohprodukts an 900 g Kieselgel (Cyclohexan/AcOEt 20:1) fielen 19,97 g (92%) *rac*-**18j** an, das laut <sup>1</sup>H-NMR noch ca. 5% Edukt *rac*-**18i** enthält. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/AcOEt 50:1, 1mal. Recycl.). IR (Film): 1585*w* (arom. C=C); 1195*m*, 1155*s*, 1060*m*, 1015*m* (MOM- u. THP-Ether); 740*m*, 730*m*, 685*m* (Mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,24 (2 *d*, *J* = 6,1, 6,3, 3 H–C(1)); 1,2–1,9 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,68 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(11)); 3,50 (*m*, H–C(6'')); 3,62 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,65–3,8 (*m*, H–C(2)); 3,90 (*m*, H'–C(6'')); 4,63, 4,70 (2 *m*, H–C(2'')); 5,09 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,88–7,36 (*m*, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>S (500,7): C 71,96, H 8,86, S 6,40; gef.: C 71,96, H 8,94, S 6,40.

2.2.7.8 *rac*-**12j**. Man überführte 3,71 g (7,42 mmol) *rac*-**18j** nach den Bedingungen von *Exper.* 2.1.8.2 (Zusatz von 3 g NaHCO<sub>3</sub> anstelle von Et<sub>3</sub>N vor der Aufarbeitung, Extrahieren mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Chromatographie (160 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 3:2) in 2,60 g (94%) *rac*-**12j**. UV (MeOH); λ<sub>max</sub> 243 (11030), 284 (4710). IR (Film): 3560*m*, 3410*m* (br., OH); 1580*m*, 1475*m* (arom. C=C); 730*m*, 680*m* (subst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,17 (*d*, *J* = 6,1, 3 H–C(1)); 1,2–1,7 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), OH); 2,66 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(11)); 3,80 (*m*, H–C(2)); 6,64 (*s*, OH); 6,84–7,39 (*m*, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S (372,6): C 74,15, H 8,66, S 8,61; gef.: C 74,04, H 8,51, S 8,58.

2.2.7.9. *rac*-**12k**<sup>42</sup>. In 300 ml MeOH wurden 3,78 g (7,55 mmol) *rac*-**18j** und 0,29 g (1,51 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O gelöst und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lsg. wurde mit 6,5 g (30 mmol) 80% MCPBA versetzt und 16 h bei RT. gerührt. Danach wurde mit 3 g NaHCO<sub>3</sub> und 12,4 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O versetzt und 3 h gerührt. Das Lsgm. wurde i. V. entfernt, der Rückstand zwischen 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 100 ml H<sub>2</sub>O verteilt, die org. Phase mit 30 ml ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen, die wässr. Phase 3mal mit 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nachextrahiert und die vereinigten org. Extrakte zur Trocknung durch Baumwollwatte filtriert. Säulenchromatographie (160 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) ergab 2,86 g (94%) *rac*-**12k** als weissen Feststoff. Für anal. Zwecke wurde aus Et<sub>2</sub>O/Pentan umkristallisiert. Schmp. 65°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 220 (17370), 240 (11620), 267 (1870), 275 (2240), 296 (4460). IR (KBr): 3440*s*, 3250*s* (br., OH); 1590*s*, 1480*s* (arom. C=C); 1285*s*, 1125*s* (SO<sub>2</sub>); 740*s*, 720*s*, 680*s* (mono- und trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,2–1,6 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), OH); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(11)); 3,77 (*m*, H–C(2)); 6,88 (*ψt*, *J* ≈ 7,5, H–C(5'')); 7,30 (*ψd*, *J* ≈ 7,4, H–C(4'), H–C(6'')); 7,49–7,62 (*m*, 2 *m*-H, *p*-H von PhSO<sub>2</sub>), 7,94 (*ψd*, *J* ≈ 5,2, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,37 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>S (404,6): C 68,28, H 7,97, S 7,93; gef.: C 68,50, H 7,99, S 7,92.

2.2.8. Herstellung von (RS)-12-(2'-Hydroxyphenyl)-2-dodecanol (*rac*-**12i**). 2.2.8.1. 9-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-nonanol (**19y**). In 200 ml MeOH wurden 23,0 g (63,03 mmol) **19f** (Herstellung s. *Exper.* 2.1.6.2) und ca. 0,2 g PPTS gelöst und 60 min unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, i-Hexan/AcOEt 7:3). Um die Abspaltung der MOM-Schutzgruppe zu verhindern sollte die Reaktion sofort nachdem kein Edukt mehr feststellbar ist, abgebrochen werden. Flüchtige Anteile der DC-Proben wurden zuvor im N<sub>2</sub>-Strom entfernt. Man kühlte

<sup>42</sup>) Zur Bildung explosiver Peroxide bei der Oxidation von THP-Ethern mit Persäuren s. [67].

im Eisbad ab, gab 10 ml ges. wässr.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. zu und entfernte das Lsgm. i. RV. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, nacheinander mit 10% wässr. NaOH und ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und zur Trocknung durch Baumwollwatte filtriert. Chromatographie des Rohprodukts an 500 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 4:1) lieferte 17,34 g (98%) farbloses, öliges **19y**. IR (Film): 3350m (br, OH); 1600w, 1590w, 1490m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1075s, 1000s (MOM); 745m (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,25–1,40 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7), OH); 1,45–1,65 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(8)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(9)); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,62 (t,  $J = 6,2$ , 2 H–C(1)); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (dt,  $J = 7,3$ , 1,3, H–C(5')); 7,04 ( $\psi dd$ ,  $J \approx 8,6$ , 1,3, H–C(3')); 7,10–7,15 (m, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$  (280,4): C 72,82, H 10,04; gef.: C 72,70, H 9,84.

2.2.8.2. *Methansulfonsäure- $\{9-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]nonyl\}$ ester (19z; analog zu Exper. 2.1.13.2).* Aus 13,38 g (47,7 mmol) **19y** erhielt man mit 9,0 ml (64,5 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}$  und 4,1 ml (53,0 mmol)  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  nach Chromatographie (300 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1) 16,61 g (97%) öliges **19z**. IR (Film): 1600w, 1590w, 1490m (arom. C=C); 1355s, 1175s ( $\text{SO}_2 - \text{O}$ ); 1230m, 1150m, 1075m, 1000s (MOM); 750m (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,25–1,45 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7)); 1,50–1,80 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(8)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(9)); 2,99 (s,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4,21 (t,  $J = 6,5$ , 2 H–C(1)); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,93 (dt,  $J = 7,3$ , 1,2, H–C(5')); 7,04 (m, H–C(3')); 7,13–7,16 (m, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$  (358,5): C 60,30, H 8,43, S 8,94; gef.: C 60,18, H 8,33, S 8,89.

2.2.8.3. *1-Brom-9-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]nonan (19aa).* Analog zu Exper. 2.2.4.4 wurden 10,75 g (30 mmol) **19z** mit 4,34 g (50 mmol) LiBr umgesetzt (72 h, DC Kontrolle, i-Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  10:1). Anstelle von Aceton wurden 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freies THF verwendet und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (100 g Kieselgel, Cyclohexan bis Cyclohexan/AcOEt 10:1) gereinigt: 10,08 g (98%) **19aa** als farbloses Öl. Eine anal. Probe (0,5 g) wurde im Kugelrohr (Badtemp. 195°/0,02 Torr) destilliert. GC: 3% *XE 60*, 210°. IR (Film): 1600w, 1585w, 1490s (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1075s, 1005s (MOM); 750s (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,25–1,45 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7)); 1,50–1,65 (m, 2 H–C(8)); 1,85 (5Linien-Signal, 2 H–C(2)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(9)); 3,40 (t,  $J = 6,9$ , 2 H–C(1)); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (dt,  $J = 7,3$ , 1,3, H–C(5')); 7,04 (m, H–C(3')); 7,10–7,16 (m, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br}$  (343,3): C 59,47, H 7,92, Br 23,27; gef.: C 59,65, H 7,94, Br 23,45.

2.2.8.4. *(2RS)-12-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-dodecanol (rac-18k).* Analog zu Exper. 2.2.4.5 wurden 21,16 g (61,7 mmol) frisch im Kugelrohr destilliertes **19aa** unter Ar mit 6,0 ml (86,4 mmol) *rac-28* umgesetzt. (1,57 g (64,8 mmol) Mg, 500 ml entgastes THF, 1,29 g (6,17 mmol) 1,5-Cyclooctadienkupfer(I)-chlorid.) Durch Chromatographie des Rohprodukts an 400 g Kieselgel (i-Hexan/AcOEt 5:1) erhielt man 16,37 g (82%) bei RT. öliges, im Kühlschrank erstarrendes *rac-18k* (GC: 3% *XE 60*, 230°). Zur Analyse gelangte eine durch präp. HPLC (Hexan/AcOEt 10:3, 1mal Recycl.) gereinigte Probe. IR (Film): 3380m (br., OH); 1605m, 1590m, 1490s (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1075s, 1005s (MOM); 750s (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,18 (d,  $J = 6,3$ , 3 H–C(1)); 1,20–1,65 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(11), OH); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(12)); 3,48 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,78 (m, H–C(2)); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,92 (dt,  $J = 7,3$ , 1,3, H–C(5')); 7,04 (m, H–C(3')); 7,13 (m, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$  (322,5): C 74,49, H 10,63; gef.: C 74,19, H 10,70.

2.2.8.5. *Schutzgruppenabspaltung bei rac-18k.* Man überführte 27,78 g (86,3 mmol) *rac-18k* (analog zu Exper. 2.1.8.2, 1,64 g (8,6 mmol) TsOH, 500 ml MeOH, 3 h Rückfluss, Zugabe von 0,6 g  $\text{NaHCO}_3$  anstelle von  $\text{Et}_3\text{N}$  von der Aufarbeitung, Kugelrohrdestillation (Badtemp. 205°/0,07 Torr) des Rohprodukts) in 23,60 g (98%) *rac-12l*. Für anal. Zwecke wurde eine Probe chromatographiert (i-Hexan/AcOEt 4:1) und umkristallisiert ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan). Schmp. 52–53°. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  273,5 (2375), 279 (sh, 2110). IR (KBr): 3410s, 3170s (OH); 1615m, 1595m (arom. C=C); 1240s (C–O); 750s (o-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,19 (d,  $J = 6,2$ , 3 H–C(1)); 1,20–1,70 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(11), OH); 2,59 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(12)); 3,80 (m, H–C(2)); 5,21 (s, OH); 6,76 ( $\psi d$ ,  $J = 8$ , H–C(3')); 6,85 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7$ , H–C(5')); 7,03–7,12 (m, H–C(4'), H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (278,4): C 77,65, H 10,86; gef.: C 77,63, H 10,64.

2.2.9. *Herstellung von (RS)-12-[2'-Hydroxy-3'-(phenylthio)phenyl]-2-dodecanol (rac-12m).* 2.2.9.1. *(RS)-12-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-[ (RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranloxy]dodecan (rac-18l).* Analog zu Exper. 2.1.5.1 wurden 19,61 g (60 mmol) *rac-18k* (s. Exper. 2.2.8.4) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 27,4 ml (300 mmol) DHP unter Zusatz von 0,1 g PPTS umgesetzt (Rühren über Nacht). Nach Chromatographie des Rohprodukts an 500 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 6:1) erhielt man 24,53 g (99%) öliges *rac-18l*. IR (Film): 1600w, 1585w, 1490m (arom. C=C); 1155s, 1070s, 1020s, 960s (MOM- u. THP-Ether); 745m (1,2-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,10, 1,21 (2 d,  $J = 6,1$ , 6,3, 3 H–C(1)); 1,2–1,9 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(12)); 3,48 (s überlagert von m,  $\text{CH}_3\text{O}$ , H–C(6'')); 3,72, 3,77 (2 m, H–C(2)); 3,92 (m, H'–C(6'')); 4,63, 4,70 (2 m, H–C(2'')); 5,19 (s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,90–7,16 (m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$  (406,6): C 73,85, H 10,41; gef.: C 73,94, H 10,33.

2.2.9.2. (2RS)-12-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranyloxy]dodecan (*rac*-**18m**); durch Thiophenylierung von *rac*-**18l** nach Methode F): 18,5 ml (28,7 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 4,6 ml (30,5 mmol) TMEDA, 9,99 g (24,6 mmol) *rac*-**18l** in 300 ml THF, 7,05 g (32,3 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 100 ml THF. Chromatographie des Rohprodukts an 900 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1) lieferte 11,62 g (92%) (die durchschnittliche Ausbeute lag bei 85%) *rac*-**18m** als farbloses Öl. Eine anal. Probe erhielt man durch semipräp. HPLC (Hexan/AcOMe 10:0,5; Nucleosil 50-10; Refraktom. und 280 nm): IR (Film): 1590w, 1575w, 1565w (arom. C=C); 1155s, 1070s, 1020s, 960s (MOM- u. THP-Ether); 750m, 735m, 690m (mono- und 1,2,3-trisubst. Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,22 (2 d, *J* = 6,1, 6,3, 3 H-C(1)); 1,2–1,9 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(11), 2 H-C(3") bis 2 H-C(5")); 2,69 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(12)); 3,45–3,53 (*m*, H-C(6")); 3,63 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,65–3,81 (*m*, H-C(2)); 3,86–3,97 (*m*, H'-C(6")); 4,63, 4,71 (2 *m*, H-C(2")); 5,10 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,37 (*m*, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>S (514,8): C 72,33, H 9,01, S 6,23; gef.: C 72,47, H 8,94, S 6,13.

2.2.9.3. *rac*-**12m**. Man überführte 11,58 g (22,5 mmol) *rac*-**18m** analog zu *Exper.* 2.1.8.2 (Zugabe von 100 ml ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. anstatt Et<sub>3</sub>N von der Aufarbeitung, Chromatographie an 400 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1) in 8,10 g (93%) *rac*-**12m**. Eine anal. Probe wurde durch Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan erhalten. Schmp. 63°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 243 (12390), 284 (5320). IR (KBr): 3540m, 3340m (OH); 1560w (arom. C=C). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,2, 3 H-C(1)); 1,2–1,45 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(10), OH); 1,5–1,7 (*m*, 2 H-C(11)); 2,66 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(12)); 3,78 (*m*, H-C(2)); 6,63 (*s*, OH); 6,84–7,39 (*m*, H-C(4'), H-C(5'), H-C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>S (386,6): C 74,56, H 8,86, S 8,29; gef.: C 74,72, H 8,83, S 8,44.

2.2.10. Herstellung von (RS)-13-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-tridecanol (*rac*-**12n**). 2.2.10.1. 10-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-[(RS)-2"-tetrahydropyranyloxy]decan (**19ab**; durch Alkylierung von **21b** mit **20i** nach Methode F): 29 ml (45 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 8 ml (53 mmol) TMEDA, 6,90 g (49,7 mmol) **21b** [44] in 60 ml THF, 580 ml THF, 9,30 g (28,9 mmol) **20i** (Herstellung s. *Exper.* 2.1.10.1) in 175 ml THF. Flüchtige Bestandteile des Rohprodukts wurden im Kugelrohr (Badtemp. 85°/0,12 Torr) entfernt und der Rückstand an 600 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 20:1) chromatographiert; 8,55 g (78%) farbloses, öliges **19ab**. IR (Film): 1600w, 1585w, 1490m (arom. C=C); 1230m, 1150s, 1070s, 1025s, 1015s, 1000s (MOM- u. THP-Ether); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,29–1,88 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(9), 2 H-C(3") bis 2 H-C(5")); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(10)); 3,38 (*dt*, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J* = 6,9, H-C(1)); 3,48 (*s* überlagert von *m*, CH<sub>3</sub>O, H-C(6")); 3,73 (*dt*, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J* = 6,9, H'-C(1)); 3,87 (*m*, H'-C(6")); 4,57 (*m*, H-C(2")); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,16 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> (378,6): C 72,98, H 10,12; gef.: C 73,21, H 10,27.

2.2.10.2. 10-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-decanol (**19ac**). Analog zu *Exper.* 2.1.13.1 (20 mg PPTS, 45 min.) erhielt man aus 3,52 g (9,30 mmol) **19ab** nach Chromatographie (80 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) 2,62 g (96%) farbloses, öliges **19ac**. IR (Film): 3320m (br., OH); 1600w, 1585w, 1485m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 995s (MOM); 745m (1,2-disubst. Aromat). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,29–1,66 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(9), OH); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(10)); 3,48 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,62 (*m*, 2 H-C(1)); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,90–7,17 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub> (294,4): C 73,43, H 10,27; gef.: C 73,50, H 10,33.

2.2.10.3. Methansulfonsäure- $\{10-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]decyl\}$ ester (**19ad**). Analog zu *Exper.* 2.1.13.2 (1,1 equiv. CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Cl, 1,3 equiv. Et<sub>3</sub>N) erhielt man aus 6,18 g (21 mmol) **19ac** 7,82 g (quant.) öliges **19ad**. Eine anal. Probe erhielt man durch Säulenchromatographie (Hexan/AcOEt 4:1). IR (Film): 1600w, 1585w, 1485m (arom. C=C); 1350s, 1165s (SO<sub>2</sub>O); 1230s, 1150s, 1065s, 990s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,29–1,77 (*m*, 2 H-C(2) bis 2 H-C(9)); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(10)); 3,00 (*s*, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 3,49 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 4,22 (*t*, *J* = 6,6, 2 H-C(1)); 5,20 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,92–7,15 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Anal. ber. für C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S (372,5): C 61,26, H 8,66, S 8,61; gef.: C 61,19, H 8,56, S 8,49.

2.2.10.4. 1-Brom-8-[2'-(methoxymethoxy)phenyl]decan (**19ae**). Analog zu *Exper.* 2.2.4.4 erhielt man aus 7,49 g (20,1 mmol) **19ad** mit 7,02 g (81 mmol) LiBr in 200 ml Accton (29 h) nach Chromatographie (160 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 20:1) 6,84 g (95%) öliges **19ae**. Eine anal. Probe wurde nochmals chromatographiert. GC: 3% XE60, 210°. IR (Film): 1600w, 1585w, 1490m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1000s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,29–1,50 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(8)); 1,53–1,62 (*m*, 2 H-C(9)); 1,79–1,90 (*ψquint.*, 2 H-C(2)); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(10)); 3,40 (*t*, *J* = 6,9, 2 H-C(1)); 3,48 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 5,19 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,17 (*m*, H-C(3') bis H-C(6')). Beim Einstrahlen in das *ψt* bei 2,62 (das *t* bei 3,40) vereinfachte sich das *m* bei 1,53–1,62 (wurde das *ψquint.* bei 1,79–1,90 zum *ψt*). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Br (357,3): C 60,50, H 8,18, Br 22,36; gef.: C 60,38, H 8,09, Br 22,53.

2.2.10.5. (RS)-13-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-tridecanol (*rac*-**18n**). Analog zu *Exper.* 2.2.4.5 erhielt man aus 6,55 g (18,3 mmol) **19ae** und 1,37 ml (19,3 mmol) *rac*-**28** nach Chromatographie (180 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) 4,47 g (72%) öliges *rac*-**18n**. IR (Film): 3320m (br., OH); 1600w, 1585w, 1490m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070m, 1000s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,1, 3 H-C(1)); 1,27–1,65 (*m*, 2 H-C(3) bis 2 H-C(12), OH); 2,62 (*ψt*, *J* ≈ 7,7, 2 H-C(13)); 3,48 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,78 (*m*, H-C(2));

5,19 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,90–7,15 (m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> (336,5): C 74,95, H 10,78; gef.: C 74,91, H 10,80.

2.2.10.6. (2RS)-13-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-[ (RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranloxy]tridecan (rac-18o). Analog zu *Exper. 2.1.5.1* erhielt man aus 4,14 g (12,3 mmol) *rac*-18n und 2,3 ml (25 mmol) DHP nach Chromatographie (100 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) 5,19 g (quant.) öliges *rac*-18o. IR (Film): 1600w, 1585w, 1490m (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1000s (MOM); 745m (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,21 (2 d, *J* = 6,0, 6,3, 3 H–C(1)); 1,2–1,9 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(12), 2 H–C(3") bis 2 H–C(5"))); 2,62 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(11)); 3,48 (s überlagert von m, CH<sub>3</sub>O, H–C(6"))); 3,65–3,80 (m, H–C(2)); 3,89 (m, H'–C(6"))); 4,63, 4,70 (2 m, H–C(2"))); 5,20 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,16 (m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> (420,6): C 74,24, H 10,54; gef.: C 74,10, H 10,55.

2.2.10.7. (2RS)-13-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[ (RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranloxy]tridecan (rac-18p; durch Thiophenylierung von *rac*-18o nach Methode F): 9,7 ml (15,0 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 2,4 ml (15,9 mmol) TMEDA, 5,05 g (12,0 mmol) *rac*-18o in 100 ml THF, 3,93 g (18,0 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 30 ml THF. Chromatographie (300 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 20:1) des Rohprodukts lieferte 5,56 g (88%) hauptsächlich *rac*-18p, das laut <sup>1</sup>H-NMR noch ca. 20% Edukt *rac*-18o enthält. Analysenreines *rac*-18p erhielt man durch präp. HPLC (I. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/AcOEt 50:1; 2. i-Hexan/AcOMe 20:1). IR (Film): 1580w (arom. C=C); 1155s, 1070s, 1020s, 960s (MOM- u. THP-Ether); 740m, 730m, 685m (mono- und trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,10, 1,21 (2 d, *J* = 6,1, 6,3, 3 H–C(1)); 1,2–1,9 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(12), 2 H–C(3") bis 2 H–C(5"))); 2,69 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(13)); 3,50 (m, H–C(6"))); 3,62 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,65–3,80 (m, H–C(2)); 3,90 (m, H'–C(6"))); 4,63, 4,70 (2 m, H–C(2"))); 5,09 (s, OCH<sub>2</sub>O), 6,89–7,36 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>S (528,8): C 72,68, H 9,15, S 6,06; gef.: C 72,55, H 9,07, S 5,99.

2.2.10.8. *rac*-12n. Analog zu *Exper. 2.2.7.9* erhielt man aus 4,68 g (8,85 mmol) des in *Exper. 2.2.10.7* erhaltenen *rac*-18p nach Schutzgruppenabspaltung und Sulfidoxidation<sup>31)</sup> mit 7,60 g (35 mmol) 80% MCPBA und Chromatographie (160 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) 3,15 g (72% bezogen auf *rac*-18o) *rac*-12n als weissen Feststoff. Zur Analyse wurde aus Et<sub>2</sub>O/Pentan umkristallisiert. Schmp. 49°. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 220 (16 890), 239 (11 390), 296 (4300). IR (KBr): 3420s, 3340s (br., OH); 1590m, 1480m (arom. C=C); 1285m, 1125s (SO<sub>2</sub>); 750m, 715s, 680s (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,1, 3 H–C(1)); 1,2–1,6 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(12), OH); 2,62 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(13)); 3,77 (m, H–C(2)); 6,88 (ψt, *J* ≈ 7,7, H–C(5'))); 7,30 (ψd, *J* ≈ 7,4, H–C(4'), H–C(6'))); 7,5–7,6 (m, 2 m-H und p-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,94 (ψd, *J* ≈ 7,2 o-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,37 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>S (432,6): C 69,41, H 8,39, S 7,41; gef.: C 69,53, H 8,25, S 7,24.

2.2.11. Herstellung von (RS)-14-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-tetradecanol (rac-12o). 2.2.11.1. 10-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-1-[ (RS)-2"-tetrahydropyranloxy]decan (19ab; durch Thiophenylierung von 19ab nach Methode F): 36 ml (55 mmol) 1,55M BuLi in Hexan, 8,8 ml (58 mmol) TMEDA, 16,56 g (43,8 mmol) 19ab in 300 ml THF, 14,33 g (65,6 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 200 ml THF. Nach Chromatographie des Rohprodukts an 900 g Kieselgel (i-Hexan/AcOEt 20:1) erhielt man 19,77 g (93%) öliges 19af das laut <sup>1</sup>H-NMR noch ca. 7% Edukt enthält. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/MeOAc 20:1). IR (Film): 1580m, 1480m (arom. C=C); 1155s, 1070s, 1125s, 960s (MOM- u. THP-Ether); 745m, 730m, 685m (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,29–1,86 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(9), 2 H–C(3") bis 2 H–C(5"))); 2,69 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(10)); 3,38 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,5, *J* = 6,7, H–C(1)); 3,52 (m, H–C(6"))); 3,63 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,73 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,5, *J* = 6,9, H'–C(1)); 3,87 (m, H'–C(6"))); 4,58 (m, H–C(2"))); 5,10 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,37 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>S (486,7): C 71,57, H 8,70, S 6,59; gef.: C 71,51, H 8,61, S 6,68.

2.2.11.2. 10-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-decanol (19ag)<sup>42)</sup>. In 600 ml MeOH wurden 33,63 g (69,1 mmol) 19af und 0,5 g (1,9 mmol) PPTS [51] gelöst und 45 min unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, Hexan/AcOEt 3:2). Nach Abkühlen auf RT. (Eisbad) wurden 25,2 g NaHCO<sub>3</sub> und 59,62 g (0,28 mol) 80% MCPBA zugegeben und 5 h bei RT. gerührt. Nach Zusatz von 40 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O wurde weitere 3 h gerührt. Das Lsgm. wurde schonend i. V. entfernt und der Rückstand zwischen 600 ml H<sub>2</sub>O und 300 ml Et<sub>2</sub>O verteilt. Die wässr. Phase wurde mit Et<sub>2</sub>O extrahiert, die wässr. Phase mit NaCl gesättigt und 3mal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden 2mal mit 50 ml 2M wässr. NaOH und 1mal mit 50 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Chromatographie des Rohprodukts an 500 g Kieselgel (i-Hexan/AcOEt 10:1 bis 6:1) erhielt man 23,27 g (78%) öliges 19ag. IR (Film): 3320m (br., OH); 1590w, 1570w (arom. C=C); 1300m, 1130s (SO<sub>2</sub>); 1155s, 1070s, 925s (MOM-Ether); 745m, 720m, 680m (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,24–1,60 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(9)); 2,67 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(10)); 3,59 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,63 (ψt, *J* ≈ 7,6, H–C(1)); 5,13 (s, OCH<sub>2</sub>O); 7,20–8,00 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'), PhSO<sub>2</sub>). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>S (434,6): C 66,33, H 7,89, S 7,38; gef.: C 66,26, H 7,80, S 7,35.

2.2.11.3. 10-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-1-decanol (19ah). In 400 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 14 ml (173 mmol) H<sub>2</sub>O-freies Pyridin wurden unter Ar bei 0° portionsweise 16,6 g (166 mmol) CrO<sub>3</sub>

(fein zerrieben, über  $P_2O_5$  getrocknet) eingetragen. Nach 1 h Rühren unter Aufwärmen auf RT. wurden 8,94 g (20,6 mmol) **19a** in 40 ml  $H_2O$ -freiem  $CH_2Cl_2$  zugegeben (Spritze) und weiter gerührt (1 h). Die Mischung wurde nacheinander 2mal mit 100 ml 2M wässr. NaOH und 1mal mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und durch Filtration durch Baumwollwatte getrocknet. Nach Entfernen des Lsgm. i. V. wurde der Rückstand in  $Et_2O$  aufgenommen und 3mal mit insgesamt 400 ml 15% wässr.  $NaHSO_3$ -Lsg. je 2 h gerührt. Nach Zusatz von 900 ml 4M wässr. NaOH zu den vereinigten wässr. Phasen sättigte man diese mit NaCl und extrahierte 4mal mit insgesamt 400 ml  $Et_2O$ . Trocknen der org. Extrakte ( $MgSO_4$ ). Einengen der Lsg. i. V., 2maliges Einengen nach Zusatz von je 50 ml Toluol und Trocknen bei 60°/0,08 Torr ergaben 6,37 g (72%) **19ah** als farbloses Öl. Eine anal. Probe erhielt man durch Säulenchromatographie (Hexan/AcOEt 4:1). IR (Film): 1720s (Aldehyd-(C=O)); 1590w, 1570w (arom. C=C); 1300s, 1130s ( $SO_2$ ); 1155s, 1070m, 925s (MOM-Ether); 745m, 715m, 680m (mono- und trisubst. Benzol).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,20–1,61 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9)); 2,41 (dt,  $J = 1,9, 7,4$ , 2 H–C(2)); 2,66 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(10)); 3,59 (s,  $CH_3O$ ); 5,13 (s,  $OCH_2O$ ); 7,20–8,00 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'),  $PhSO_2$ ); 9,76 (t,  $J = 1,9$ , CHO). Anal. ber. für  $C_{24}H_{32}O_5S$  (432,6): C 66,64, H 7,46, S 7,41; gef.: C 66,79, H 7,39, S 7,53.

2.2.11.4. (4E,2RS)- und (4Z,2RS)-14-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]tetradec-4-en-2-ol (*rac*-**30** bzw. *rac*-**31**). Unter Ar wurden 2,57 g (5,55 mmol) (3RS)-(3-Hydroxybutyl)triphenylphosphonium-jodid, (*rac*-**29**) [68] in 20 ml THF suspendiert. Mit einer Spritze wurden 3 ml (5,99 mmol) einer 2M Lsg. des Dimesylanions in DMSO (durch Zutropfen von 100 ml DMSO zu 6,00 g 80%igen NaH unter Ar bei 0° und 3 h Rühren bei 40° erzeugt) und nach 15 min Rühren zu der leicht gelben Suspension 3,2 ml (5,1 mmol) einer 1,55M Lsg. von BuLi in Hexan zugegeben (in Anlehnung an [34c]). Nach 30 min Rühren bei RT. tropfte man eine Lsg. von 2,02 g (4,67 mmol) **19ak** in 30 ml  $H_2O$ -freiem THF zu (15 min), rührte 30 min und versetzte mit 150 ml  $Et_2O$ . Die Mischung wurde 3mal mit  $H_2O$  gewaschen, die vereinigten wässr. Phasen mit NaCl gesättigt, 4mal mit  $Et_2O$  extrahiert und die vereinigten org. Extrakte getrocknet ( $MgSO_4$ ). Durch Säulenchromatographie (80 g Kieselgel, i-Hexan/AcOEt 4:1) erhielt man 1,19 g (52%) öliges *rac*-**30**/*rac*-**31**. IR (Film) 3540m (br., OH); 1590w, 1575w (arom. C=C); 1305s, 1135s ( $SO_2$ ); 1160s, 1080s, 925s (MOM-Ether); 750m, 720s, 680s (mono- und 1,2,3-trisubst. Aromat).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,18 (d,  $J = 6,1$ , 3 H–C(1)); 1,2–1,6 (m, 2 H–C(7) bis 2 H–C(13)); 1,61 (s, OH); 2,00–2,30 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(6)); 2,66 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(14)); 3,59 (s,  $CH_3O$ ); 3,8 (m, H–C(2)); 5,13 (s,  $OCH_2O$ ); 5,30–5,60 (m, 2 H–C(4), 2 H–C(5)); 7,2–8,0 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'),  $PhSO_2$ ). Anal. ber. für  $C_{28}H_{40}O_5S$  (488,7): C 68,82, H 8,25, S 6,56; gef.: C 68,76, H 8,35, S 6,41.

2.2.11.5. (RS)-14-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylsulfonyl)]-2-tetradecanol (*rac*-**18q**). In 40 ml AcOEt wurden 3,12 g (6,38 mmol) *rac*-**30**/*rac*-**31** gelöst und unter kontinuierlichem Schütteln 2 h mit ca. 2 g Raney-Ni [50] bei RT. und 4,8 bar hydriert. Nach 2maliger Filtration durch ein Papierfilter, nachwaschen des Katalysators mit AcOEt und Entfernen des Lsgm. i. V. erhielt man 3,12 g (quant.) *rac*-**18q**. Eine anal. Probe erhielt man durch Säulenchromatographie (Hexan/AcOEt 4:1). IR (Film): 3540m (br., OH); 1585m, 1570m (arom. C=C); 1305s, 1135s ( $SO_2$ ); 1155s, 1080s, 925s (MOM-Ether); 750m, 720s, 680s (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,18 (d,  $J = 6,1$ , 3 H–C(1)); 1,2–1,6 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(13), OH); 2,66 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(14)); 3,59 (s,  $CH_3O$ ); 3,83 (m, H–C(2)); 5,13 (s,  $OCH_2O$ ); 7,20–8,00 (m, H–C(4'), H–C(5'), H–C(6'),  $PhSO_2$ ). Anal. ber. für  $C_{28}H_{42}O_5S$  (490,7): C 68,54, H 8,63, S 6,53; gef.: C 68,39, H 8,49, S 6,55. 2.2.11.6. *rac*-**12o**: Analog zu *Exper. 2.1.8.2* (Zugabe von ges. wässr.  $NaHCO_3$ -Lsg. anstatt  $Et_3N$  vor der Aufarbeitung) erhielt man aus 3,09 g (6,31 mmol) *rac*-**18q** nach Chromatographie (160 g Kieselgel, Cyclohexan/AcOEt 4:1) 2,63 g (90%) *rac*-**12o** als weissen Feststoff. Schmp. 57–58° ( $Et_2O$ /Pentan). UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  220 (17110), 239 (11490), 296 (4330). IR (KBr): 3420s, 3340s (br., OH); 1590m, 1470m (arom. C=C); 1285m, 1130s ( $SO_2$ ); 750m, 715m, 680m (mono- und 1,2,3-trisubst. Aromat).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 1,18 (d,  $J = 6,1$ , 3 H–C(1)); 1,2–1,6 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(13), OH); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(14)); 3,79 (m, H–C(2)); 6,88 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , H–C(5')); 7,30 ( $\psi d$ ,  $J \approx 7$ , H–C(4'), H–C(6')); 7,49–7,62 (m, 2 m-H, p-H von  $PhSO_2$ ); 7,94 ( $\psi d$ ,  $J \approx 5,5$ , 2 o-H von  $PhSO_2$ ); 9,37 (s, OH). Anal. ber. für  $C_{26}H_{38}O_4S$  (446,7): C 69,92, H 8,58, S 7,18; gef.: C 69,92, H 8,42, S 7,15.

2.2.12. Herstellung von (RS)-18-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-octadecanol (*rac*-**12p**). 2.2.12.1. 8-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]octanal (**19ai**; in Anlehnung an [69]). Unter Ar legte man bei –60° 1,44 ml (17,0 mmol) Oxalsäure-dichlorid in 40 ml  $H_2O$ -freiem  $CH_2Cl_2$  vor und gab 2,34 ml (33,0 mmol) DMSO mit einer Spritze zu. Nach beendeter Gas-Entwicklung (5 min.) liess man 4,00 g (15,0 mmol) **19v** (s. *Exper. 2.2.7.2*) in 10 ml  $H_2O$ -freiem  $CH_2Cl_2$  langsam zu der klaren Lsg. zutropfen, rührte 15 min bei –60°, gab 10,5 ml (75,0 mmol)  $Et_3N$  zu, liess noch 5 min rühren und die weisse zähe Masse langsam auf RT. aufwärmen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 ml  $H_2O$  abgebrochen und nach 2 min Rühren die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert, die vereinigten org. Phasen nacheinander mit 1N wässr. HCl und ges. wässr.  $NaHCO_3$ -Lsg. gewaschen und getrocknet ( $MgSO_4$ ). Das nach Entfernen des Lsgm. i. V. verbliebene Öl wurde an 100 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 10:1): 3,40 g (12,9 mmol, 86%) **19ai** als farbloses Öl. UV (MeOH):  $\lambda_{max}$  269,5 (1470), 276 (1340). IR (Film): 1740s (Aldehyd-(C=O)); 1600w, 1585w (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1000s

(MOM-Ether); 745s (*o*-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,32–1,67 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(7)); 2,41 (*dt*,  $J = 1,8$ ,  $J = 7,4$ , 2 H–C(2)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(8)); 3,50 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 5,20 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,90–7,20 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')); 9,75 (*t*,  $J = 1,8$ , CHO). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (264,4): C 72,70, H 9,15; gef.: C 72,64, H 9,07.

2.2.12.2. (RS)-(9-Hydroxydecyl)triphenylphosphonium-bromid (*rac*-27c). Man löste 18,1 g (75,0 mmol) (RS)-10-Brom-2-decanol (*rac*-27a; s. Exper. 2.2.1.2 und 29,0 g (112,5 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem MeCN und erhitzte die gerührte Lsg. 52 h unter Rückfluss. Anschliessend wurde das Gemisch i. V. vom Lsgm. befreit und das erhaltene zähe gelbe Öl mit 300 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Et}_2\text{O}$  im Ultraschallbad durchmischt. Man liess danach 20 h bei  $-20^\circ$  stehen, wusch die entstandene weisse, zähe Masse mehrmals mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem  $\text{Et}_2\text{O}$ , trocknete i. V. einer Ölpumpe: 35,6 g (71,3 mmol, 95%) *rac*-27c. Kristallisation einer Probe aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  lieferte weisses, plastisches *rac*-27c vom Schmp. 112–114°. IR (KBr): 3240m (br., OH); 1575m (arom. C=C); 1440s (P-Aryl); 720s, 670s (monosubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,15 (*d*,  $J = 6,2$ , 3 H–C(1)); 1,18–1,92 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(9), OH); 3,72–3,80 (*m*, H–C(2), 2 H–C(10)); 7,68–7,90 (*m*,  $\text{Ph}_3\text{P}$ ). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden. Das Salz ist hygroskopisch und zersetzt sich leicht an der Luft.

2.2.12.3. (2RS,10E)- und (2RS,10Z)-18-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]octadec-10-en-2-ol (32a bzw. *rac*-33a; in Anlehnung an [70])<sup>43</sup>. Unter Ar wurden 0,85 g (28,4 mmol) einer 80% NaH-Suspension vorgelegt, mit  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem Hexan weissölfrei gewaschen und unter magnetischem Rühren mit 15 ml DMSO 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT. gab man 44 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freies THF zu und trug im Ar-Gegenstrom 6,00 g (12,0 mmol) *rac*-27c ein. Zur der orange-farbenen Suspension wurde nach 15 min unter Farbaufhellung eine Lsg. von 1,60 g (6,10 mmol) 19ai in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ -freiem THF zugetropft. Nach 18 h Rühren bei RT. wurde das Lsgm. i. V. entfernt, der Rückstand zwischen 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verteilt, die wässr. Phase mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. gewaschen und getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ). Das nach Entfernen des Lsgm. i. V. verbliebene gelbe Öl wurde an 140 g Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 6:1) und lieferte 2,42 g (6,00 mmol; 98%) eines farblosen, öligen Gemischs *rac*-32a/*rac*-33a. IR (Film): 3360m (br., OH); 1600w, 1585w, (arom. u. olefin. C=C); 1230s; 1150s, 1070s, 1000s (MOM-Ether); 745m (*o*-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,17 (*d*,  $J = 6,2$ , 3 H–C(1)); 1,19–1,61 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8), 2 H–C(13) bis 2 H–C(17), OH); 1,98–2,05 (*m*, 2 H–C(9), 2 H–C(12)); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(18)); 3,50 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,73–3,82 (*m*, H–C(2)); 5,20 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 5,28–5,40 (*m*, H–C(10), H–C(11)); 6,90–7,17 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_3$  (404,6): C 77,18, H 10,96; gef.: C 77,03, H 10,83.

2.2.12.4. (RS)-18-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-octadecanol (*rac*-18r). Analog zu Exper. 2.2.11.5 wurden 998 mg (2,47 mmol) *rac*-32a/*rac*-33a in AcOEt mit ca. 2,4 g Raney-Ni [50] 3 h bei 4 bar  $\text{H}_2$ /RT. hydriert. Man filtrierte durch Celite (Nutsche), entfernte das Lsgm. i. V. und erhielt 984 mg (2,42 mmol, 98%) *rac*-18r als weissen Feststoff. Schmp. 41–42° ( $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan). UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  215 (8210), 270 (1530), 277 (1400). IR (KBr): 3400m (br., OH); 1600w, 1585w (arom. C=C); 1230s; 1150s, 1070s, 1000s (MOM-Ether); 740m (*o*-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,17 (*d*,  $J = 6,2$ , 3 H–C(1)); 1,25–1,58 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(17), OH); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(18)); 3,50 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,78–3,80 (*m*, H–C(2)); 5,20 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ); 6,90–7,16 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_3$  (406,7): C 76,79, H 11,40; gef.: C 76,75, H 11,21.

2.2.12.5. (2RS)-18-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranlyoxy]octadecan (*rac*-18s). Analog zu Exper. 2.1.5.1 erhielt man aus 2,38 g (5,85 mmol) *rac*-18r und 2,67 ml (29,3 mmol) DHP nach Chromatographie (140 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 10:1) 2,76 g 5,6 mmol, 96%) öliges *rac*-18s. UV (MeOH):  $\lambda_{\text{max}}$  269,5 (1470), 276 (1340). IR (Film): 1600w, 1585w (arom. C=C); 1225s, 1150s, 1120s, 1070s, 1000s (MOM- u. THP-Ether); 740m (*o*-disubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,10, 1,20 (2 *d*,  $J = 6,0$ , 6,3, 3 H–C(1)); 1,25–1,90 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(17), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,62 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(17)); 3,45–3,53 (*m*, H–C(6'')); 3,49 (*s*,  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3,67–3,81 (*m*, H–C(2)); 3,85–3,97 (*m*, H'–C(6'')); 4,62–4,72 (2 *m*, H–C(2'')); 5,20 (*s*,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,92–7,16 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für  $\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{O}_4$  (490,8): C 75,87, H 11,09; gef.: C 75,73, H 11,09.

2.2.12.6. (2RS)-18-[2'-(Methoxymethoxy)-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[(RS)- und (SR)-2"-tetrahydropyranlyoxy]octadecan (*rac*-18t; durch Thiophenylierung von *rac*-18s nach Methode F): 2,6 ml (6,36 mmol) 2,5M BuLi in Hexan, 0,99 ml (6,57 mmol) TMEDA, 20 ml THF, 2,60 g (5,30 mmol) *rac*-18s in 10 ml THF, 1,50 g (6,89 mmol)  $\text{Ph}_2\text{S}_2$  in 30 ml THF. Durch Chromatographie des Rohprodukts an 140 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 10:1) erhielt man 2,99 g (94%) *rac*-18t als gelbliches Öl, das noch Edukt enthält. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (Hexan/MeOAc/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:0,25:3) UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$  232 (sh, 9565), 249 (12270), 274 (5450). IR (Film): 1585w (arom. C=C); 1230m, 1195m, 1150m, 1060m, 1015m, 950m (MOM- u. THP-Ether); 740w, 730w, 685w (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,10, 1,19 (2 *d*,  $J = 6,1$ , 6,3, 3 H–C(1)); 1,25–1,70 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(17), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,70 ( $\psi t$ ,  $J \approx 7,7$ , 2 H–C(18)); 3,46–3,51 (*m*, H–C(6'')); 3,62

<sup>43</sup>) Führt man die Reaktion mit 8,7 mmol *rac*-27c und je 7,25 mmol KH, BuLi, 19ai in THF allein durch, erhielt man *rac*-32a/*rac*-33a mit nur 22% Ausbeute.

(s, CH<sub>3</sub>O); 3,74–3,80 (m, H–C(2)); 3,85–3,90 (m, H'–C(6'')); 4,63, 4,70 (2 m, H–C(2'')); 5,10 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,36 (m, H–C(4') bis H–C(6'), PhS). Anal. ber. für C<sub>37</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub>S (598,9): C 74,20, H 9,76, S 5,35; gef.: C 74,15, H 9,62, S 5,20.

2.2.12.7. *rac*-**12p**<sup>43</sup>): Analog zu *Exper.* 2.2.7.9 erhielt man aus 1,99 g (3,32 mmol) *rac*-**18t** nach Schutzgruppenabsplattung (0,1 equiv. TsOH·H<sub>2</sub>O), Sulfidoxidation (1,57 g (7,28 mmol) 80% MCPBA unter Zusatz von 1,84 g (21,8 mmol) NaHCO<sub>3</sub>; 4,5 h) 1,59 g (95%) *rac*-**12p**. Schmp. 75–76° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 220 (sh, 17120), 238,5 (11270), 266,5 (1710), 273,5 (2140), 294,5 (4140). IR (KBr): 3420m, 3340m (br., OH); 1585m, 1480m (arom. C=C); 1310m, 1130s (SO<sub>2</sub>) 750m, 730m, 715m, 680m, 670m, 660m, 635m (mono- und 1,2,3-trisubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,3, 3 H–C(1)); 1,25–1,61 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(17), OH); 2,62 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(18)); 3,76–3,82 (m, H–C(2)); 6,88 (ψt, *J* ≈ 7,7, H–C(5'')); 7,30 (ψd, *J* ≈ 7,5, H–C(6'')); 7,49–7,64 (m, H–C(4'), *p*-H u. 2 *m*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,92–7,96 (m, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,37 (s, OH). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>S (502,8): C 71,67, H 9,22, S 6,38; gef.: C 71,57, H 9,09, S 6,44.

2.2.13. Herstellung von (2RS)-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-docosanol (*rac*-**12q**). 2.2.13.1. 12-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-[(RS)-2'-tetrahydropyranyloxy]dodecan (**19aj**; durch Alkylierung von **21b** mit **20n** nach *Methode F*): 31,6 ml (78,9 mmol) 2,5M BuLi in Hexan, 14,1 ml (93,2 mmol) TMEDA) 12,17 g (88,1 mmol) **21b** [44] in 100 ml THF, 300 ml THF, 17,81 g (50,9 mmol) **20n** (s. *Exper.* 2.1.12.2) in 100 ml THF. Nach Abdest. des Lsgm. i. RV., Entfernen von flüchtigen Bestandteilen im Kugelrohr (Badtemp. 110°/0,01 Torr) und Chromatographie (1000 g Kieselgel; Hexan/AcOEt 10:1) erhielt man 17,6 g (43,3 mmol, 85%) farbloses, öliges **19aj**. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 269 (1480), 276 (1360). IR (Film): 1600w, 1580w (arom. C=C); 1230m, 1150m, 1070s, 1030s, 975s (MOM- u. THP-Ether); 750s, 720s (*o*-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,88 (m, 2 H–C(2) bis 2 H–C(11), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,52–2,65 (m, 2 H–C(12)); 3,40 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J* = 6,7, H–C(1)); 3,48 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,46–3,53 (m, H–C(6'')); 3,70 (dt, *J*<sub>gem</sub> = 9,6, *J* = 6,9, H'–C(1)); 3,83–3,91 (m, H'–C(6'')); 4,56–4,59 (m, H–C(2'')); 5,20 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,15 (m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> (406,6): C 73,85, H 10,41; gef.: C 73,76, H 10,32.

2.2.13.2. 12-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]-1-dodecanol (**19ak**). Analog zu *Exper.* 2.1.13.1 erhielt man aus 10,25 g (25,2 mmol) **19aj** nach Chromatographie (100 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 4:1) 6,22 g (19,3 mmol; 77%) **19ak**. Eine anal. Probe wurde aus Et<sub>2</sub>O/Hexan kristallisiert. Schmp. 26°. IR (Film): 3340m (br, OH); 1600w, 1585w (arom. C=C); 1230m, 1150m, 1070m, 1000s (MOM-Ether); 740s (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,27–1,36 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(10), OH); 1,51–1,66 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(11)); 2,62 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(12)); 3,45 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,58–3,63 (m, 2 H–C(1)); 5,20 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,15 (m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub> (322,5): C 74,50, H 10,65; gef.: C 74,41, H 10,48.

2.2.13.3. 12-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]dodecanal (**19al**). Analog zu *Exper.* 2.2.12.1 wurden 3,17 g (9,83 mmol) **19ak** mit 0,94 ml (10,8 mmol) Oxalsäure-dichlorid, 1,54 ml (21,6 mmol) DMSO und 6,85 ml (49,2 mmol) Et<sub>3</sub>N umgesetzt. Nach Chromatographie (50 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 10:1) erhielt man 2,80 g (8,74 mmol, 89%) farbloses, öliges **19al**. UV (MeOH): λ<sub>max</sub> 269,5 (1470), 276 (1340). IR (Film): 1740s (Aldehyd-C=O); 1600w, 1585w (arom. C=C); 1230s, 1150s, 1070s, 1000s (MOM-Ether); 750s (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,26–1,30 (m, 2 H–C(4) bis 2 H–C(10)); 1,52–1,65 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(11)); 2,41 (dt, *J* = 7,3, 1,9, 2 H–C(2)); 2,59 (ψt, *J* ≈ 7,7, 2 H–C(12)); 3,50 (s, CH<sub>3</sub>O); 5,20 (s, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,16 (m, H–C(3') bis H–C(6'')); 9,76 (t, *J* = 2, CHO). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> (320,5): C 74,96, H 10,06; gef.: C 75,00, H 9,98.

2.2.13.4. (2RS,10E)- und (2RS,10Z)-22-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]docos-10-en-2-ol (*rac*-**32b** bzw. *rac*-**33b**; in Anlehnung an [70]). Unter Ar wurden 1,12 g (37,4 mmol) einer 80% NaH-Suspension mit Hexan weisöl-frei gewaschen und 2 h in 20 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF und 20 ml H<sub>2</sub>O-freiem DMSO unter Rückfluss erhitzt (Magnetrührer). Man liess die hellbraune Suspension auf RT. abkühlen und trug im Ar-Gegenstrom 12,6 g (25,2 mmol) *rac*-**27c** (s. *Exper.* 2.2.12.2) ein. Die orange-farbene Suspension wurde 45 min bei RT. gerührt und dann 4,00 g (12,6 mmol) **19al** in 10 ml H<sub>2</sub>O-freiem THF zugetropft (Farbaufhellung). Man rührte 15 h bei RT., entfernte das Lsgm. i. V., nahm den Rückstand in Et<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O auf, trennte die Phasen, extrahierte die wässr. Phase mit Et<sub>2</sub>O und wusch die vereinigten org. Phasen mit ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>), Entfernen des Lsgm. i. V. und Chromatographie (140 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 6:1) erhielt man 5,59 g (12,1 mmol, 97%) eines farbl., öligen Gemischs *rac*-**32b**/*rac*-**33b**. IR (Film): 3350m (br, OH); 1600w, 1585w (arom. und olefin. C=C); 1230s, 1155s, 1070s, 1000s (MOM-Ether); 750s (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (d, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,20–1,61 (m, 2 H–C(3) bis 2 H–C(8), 2 H–C(13) bis 2 H–C(21), OH); 1,99–2,05 (m, 2 H–C(9), 2 H–C(12)); 2,62 (ψt, *J* ≈ 8, 2 H–C(22)); 3,50 (s, CH<sub>3</sub>O); 3,8 (m, H–C(2)); 5,20 (s, OCH<sub>2</sub>O); 5,30–5,38 (m, H–C(10), H–C(11)); 6,89–7,16 (m, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> (460,7): C 78,21, H 11,38; gef.: C 78,11, H 11,26.

2.2.13.5. (RS)-22-[2'-(Methoxymethoxy)phenyl]docosan-2-ol (*rac*-**18u**). Analog zu *Exper.* 2.2.11.5 wurden 584 mg (1,36 mmol) *rac*-**32b**/*rac*-**33b** mit ca. 1,6 g Raney-Ni [50] in AcOEt 3 h bei 4 bar H<sub>2</sub>/RT. hydriert. Nach



Filtration durch *Celite* und Entfernen des Lsgm. i. V. erhielt man 580 mg (1,25 mmol; 99%) *rac*-**18u** als weissen Feststoff. Schmp.: 53–55° (Et<sub>2</sub>O/Hexan). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  215 (7990), 269,5 (1470), 276 (1330). IR (KBr): 3340*m* (br, OH); 1600*vw*, 1585*vw* (arom. C=C); 1230*s*, 1155*s*, 1120*s*, 1070*s*, 1000*s* (MOM-Ether); 740*s* (1,2-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,1, 3 H–C(1)); 1,25–1,61 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(21), OH); 2,59 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,7, 2 H–C(22)); 3,50 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,75–3,81 (*m*, H–C(2)); 5,20 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,87–7,16 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub> (462,8): C 77,87, H 11,76; gef.: C 77,70, H 11,54.

2.2.13.6. (2*RS*)-22-[2'-(*Methoxymethoxy*)phenyl]-2-[(*RS*)- und (*SR*)-2"-tetrahydropyranloxy]docosan (*rac*-**18v**). Analog zu *Exper.* 2.1.5.1 erhielt man aus 1,48 g (3,20 mmol) *rac*-**18u** und 1,46 ml (16 mmol) DHP nach Chromatographie (140 g Kieselgel, Hexan/AcOEt 20:1) 1,56 g (2,85 mmol; 90%) farbloses, öliges *rac*-**18v**. UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  269,5 (1210), 276 (1100). IR (Film): 1600*vw*, 1585*vw* (arom. C=C); 1230*s*, 1150*s*, 1070*s*, 1030*s*, 1000*s* (MOM- u. THP-Ether); 750*s* (*o*-disubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,09, 1,23 (2 *d*, *J* = 6,1, *J* = 6,3, 3 H–C(1)); 1,25–1,85 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(21), 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,62 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,7, H–C(22)); 3,50 *s* überlagert von *m*, CH<sub>3</sub>O, H–C(6'')); 3,68–3,79 (*m*, H–C(2)); 3,81–3,97 (*m*, H'–C(6'')); 4,62–4,71 (2 *m*, H–C(2'')); 5,20 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,90–7,16 (*m*, H–C(3') bis H–C(6')). Anal. ber. für C<sub>35</sub>H<sub>62</sub>O<sub>4</sub> (546,9): C 76,87, H 11,43; gef.: C 76,73, H 11,28.

2.2.13.7. (2*RS*)-22-[2'-(*Methoxymethoxy*)-3'-(phenylthio)phenyl]-2-[(*RS*)- und (*SR*)-2"-tetrahydropyranloxy]docosan (*rac*-**18w**); durch Thiophenylierung von *rac*-**18v** nach *Methode F*): 5,62 ml (14,0 mmol) 2,5*M* BuLi in Hexan, 2,19 ml (14,5 mmol) TMEDA in 40 ml THF, 6,40 g (11,7 mmol) *rac*-**18v** in 20 ml THF, 3,32 g (15,2 mmol) Ph<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in 40 ml THF. Nach Chromatographie an 340 g Kieselgel (Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:1) erhielt man 5,94 g (9,07 mmol, 93%) gelbliches, öliges *rac*-**18w**, das laut <sup>1</sup>H-NMR noch ca. 10% Edukt *rac*-**18v** enthielt. Eine anal. Probe erhielt man durch präp. HPLC (i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:0,7; anal.: i-Hexan/Et<sub>2</sub>O 10:0,7, *Nucleosil* 50-10, Refraktom. und 254 nm). UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  232 (sh, 9700), 249 (12470), 274 (5570). IR (Film): 1585*w* (arom. C=C); 1150*s*, 1070*s*, 1015*s*, 955*s* (MOM- u. THP-Ether); 740*m*, 725*m*, 685*m* (1,2-disubst.- und monosubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,09, 1,20 (2 *d*, *J* = 6,1, 6,3, 3 H–C(1)); 1,18–1,85 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(21) und 2 H–C(3'') bis 2 H–C(5'')); 2,66 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,9, 2 H–C(22)); 3,45–3,52 (*m*, H–C(6'')); 3,62 (*s*, CH<sub>3</sub>O); 3,74–3,81 (*m*, H–C(2)); 3,85–3,94 (*m*, H'–C(6'')); 4,62–4,71 (2 *m*, H–C(2'')); 5,10 (*s*, OCH<sub>2</sub>O); 6,89–7,10 (*m*, H–C(4') bis H–C(6'')); 7,22–7,37 (*m*, PhS). Anal. ber. für C<sub>41</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub>S (655,0): C 75,18, H 10,16, S 4,89; gef.: C 74,94, H 10,03, S 4,96.

2.2.13.8 (2*RS*)-22-[2'-Hydroxy-3'-(phenylsulfonyl)phenyl]-2-docosanol (*rac*-**12q**). In 200 ml MeOH wurden 5,92 g (9,04 mmol) *rac*-**18w** und 0,17 g (0,90 mmol) TsOH·H<sub>2</sub>O 1 h unter Rückfluss erhitzt (DC-Kontrolle, Hexan/AcOEt 10:1). Man gab 4,56 g (54,2 mmol) NaHCO<sub>3</sub> zu, liess auf RT. abkühlen und entfernte das Lsgm. i. V. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, mit H<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Abfiltrieren des MgSO<sub>4</sub> gab man 3,90 g (18,1 mmol) 80% MCPBA zu und rührte 4,5 h. Danach wurden 5,16 g (20,8 mmol) Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O zugegeben, 13 h bei RT. gerührt, das Lsgm. i. V. entfernt, der Rückstand in H<sub>2</sub>O und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde mit NaCl gesättigt und 3mal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden 2mal mit 2*M* wässr. NaOH-Lsg. und 1mal mit ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO<sub>4</sub>). Nach Entfernen des Lsgm. i. V. und Kristallisation (Et<sub>2</sub>O/Hexan) erhielt man 4,09 g (7,32 mmol; 80%) *rac*-**12q** als weissen Feststoff vom Schmp. 83–84°. UV (MeOH):  $\lambda_{\max}$  220 (sh, 3070), 239 (11420), 267 (1745), 274 (2160), 296 (4300). IR (KBr): 3420*m*, 3340*m* (br, OH); 1585*m* (arom. C=C); 1310*m*, 1130*s* (SO<sub>2</sub>); 745*m*, 730*m*, 710*s*, 680*m*, 670*m*, 660*m*, 635*m* (1,2,3-trisubst. u. monosubst. Benzol). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (*d*, *J* = 6,2, 3 H–C(1)); 1,25–1,60 (*m*, 2 H–C(3) bis 2 H–C(21), OH); 2,62 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,8, 2 H–C(22)); 3,8 (*m*, H–C(2)); 6,88 ( $\psi$ t, *J*  $\approx$  7,7, H–C(5'')); 7,30 (*m*, H–C(6'')); 7,52–7,62 (*m*, H–C(4'), 2 *m*-H und *p*-H von PhSO<sub>2</sub>); 7,92–7,96 (*m*, 2 *o*-H von PhSO<sub>2</sub>); 9,37 (*s*, OH). Anal. ber. für C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>S (558,9): C 73,07, H 9,74, S 5,74; gef.: C 73,08, H 9,61, S 5,83.

Tab. 6.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ **1** in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] ohne, Multiplizität und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] mit Klammern.

| Dienon                               | H-C(3)                       | H-C(4)                     | H-C(5)                       | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H-C-O                 | H-CO-O             | weitere Protonen <sup>a)</sup>               | Exper.   |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------------------|----------|
| <i>rac</i> - <b>1a</b>               | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,09 (s)                | 4,3 (m)               | 7,97 (s)           | H-C(2):<br>6,17 (d; 9,9)                     | 1.1.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1b</b> <sup>b)</sup> | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,11 (s)                | 3,8 (m)               | –                  | H-C(2):<br>6,2 (m; 9,8)                      | 1.1.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1c</b>               | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,10 (s)                | 4,13 (t; 6,3)         | 8,03 (s)           | H-C(2):<br>6,17 (d; 9,9)                     | 1.2.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1d</b> <sup>b)</sup> | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,10 (s)                | 3,59 (t; 5,9)         | –                  | H-C(2):<br>6,18 (dt; 9,5; 1,1)               | 1.2.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1e</b>               | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    | 6,25<br>(ddd; 9,7; 2; 0,9)   | 2,09 (s)                | 4,13 (t; 6,1)         | 8,04 (s)           | H-C(2):<br>6,17 (dt; 9,9; 1)                 | 1.3.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1f</b> <sup>b)</sup> | 7,1 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,10 (s)                | 3,60 (t; 6,2)         | –                  | H-C(2):<br>6,18 (d; 9,8)                     | 1.3.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1g</b>               | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,09 (s)                | 4,13 (t; 6,6)         | 8,04 (s)           | H-C(2):<br>6,2 (m)                           | 1.4.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1h</b> <sup>b)</sup> | 7,0 (m)                      | 6,3 (m)                    |                              | 2,10 (s)                | 3,58 (t; 6,5)         | –                  | H-C(2):<br>6,2 (m)                           | 1.4.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1i</b>               | 6,8 (m)                      | 6,24<br>(dd; 9,7; 5,8)     | 6,11 (d; 9,7)                | 2,08 (s)                | 4,13 (t; 6,6)         | 8,05 (s)           | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (s)      | 1.9.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1j</b> <sup>b)</sup> | 6,8 (m)                      | 6,23<br>(dd; 9,5; 5,9)     | 6,12 (d; 9,5)                | 2,08 (s)                | 3,61 (t; 6,5)         | –                  | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (s)      | 1.9.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1k</b>               | 6,8 (m)                      | 6,24<br>(dd; 9,7; 5,9)     | 6,11 (d; 9,7)                | 2,08 (s)                | 4,14 (t; 6,7)         | 8,05 (s)           | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (d; 0,7) | 1.10.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1l</b> <sup>b)</sup> | 6,8 (m)                      | 6,24<br>(dd; 9,7; 5,9)     | 6,12 (d; 9,7)                | 2,08 (s)                | 3,61 (t; 6,6)         | –                  | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (d; 0,9) | 1.10.1.3 |
| <i>rac</i> - <b>1m</b>               | 6,8 (m)                      | 6,24<br>(dd; 9,6; 5,9)     | 6,12 (d; 9,6)                | 2,08 (s)                | 4,15 (t; 6,6)         | –                  | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (s)      | 1.11.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1n</b> <sup>b)</sup> | 6,77 (d; 5,9)                | 6,24<br>(dd; 9,7; 6,0)     | 6,13 (d; 9,7)                | 2,08 (s)                | 3,61 (t; 6,5)         | –                  | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (s)      | 1.11.1.4 |
| <i>rac</i> - <b>1o</b> <sup>b)</sup> | 6,98<br>(ddd; 9,7; 5,6; 2,0) | 6,31<br>(ddd; 9,6; 5,5; 1) | 6,25<br>(ddd; 9,5; 1,9; 0,8) | 2,09 (s)                | 3,63 (t; 6,6)         | –                  | H-C(2):<br>6,18 (dt; 9,9; 0,8)               | 1.5.1    |
| <i>rac</i> - <b>1p</b>               | 6,8 (m)                      | 6,23<br>(dd; 9,0; 5,9)     | 6,12 (d; 9,0)                | 2,08 (s)                | 4,15<br>(d; 6,6; 0,8) | 8,06 ( <i>ps</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,92 (d; 2,0) | 1.12.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1q</b>               | 6,2 (m)                      | 6,23<br>(dd; 9,0; 6,0)     | 6,12<br>(dd; 9,0; 1; 0)      | 2,09 (s)                | 3,63 (t; 6,6)         | –                  | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,93 (d; 1,0) |          |

|                             |                                 |                                 |                                       |          |                                 |          |                                         |          |
|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------|---------------------------------|----------|-----------------------------------------|----------|
| <i>rac-1q<sup>b</sup></i>   | 6,2 (m)                         | 5,80<br>( <i>dd</i> ; 9,7; 5,9) | 5,88<br>( <i>ddd</i> ; 9,7; 1,1; 0,6) | 1,70 (s) | 3,37 (t; 6,5)                   | –        | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,88 (s)      | 1.12.1.3 |
| <i>rac-1r<sup>b</sup></i>   | 8,08<br>( <i>dd</i> ; 5,0; 3,0) | 6,5 (m)                         |                                       | 2,00 (s) | 4,16<br>( <i>dt</i> ; 6,7; 0,7) | 8,07 (s) | –                                       | 1.19.1.2 |
| <i>rac-1s<sup>b,c</sup></i> | 8,08<br>( <i>dd</i> ; 5,3; 2,8) | 6,5 (m)                         |                                       | 2,00 (s) | 3,61 (t; 6,6)                   | –        | –                                       |          |
|                             | 7,85<br>( <i>dd</i> ; 6,2; 1,8) |                                 | 5,67<br>( <i>dd</i> ; 9,6; 6,2)       | 1,43 (s) | 3,41 (t; 6,4)                   | –        | –                                       | 1.19.1.2 |
|                             | 7,42<br>( <i>dd</i> ; 6,0; 2,0) |                                 | 6,3 (m)                               | 2,10 (s) | 3,63 (t; 6,6)                   | –        | –                                       |          |
| <i>rac-1t<sup>b</sup></i>   | 6,73<br>( <i>dd</i> ; 6,5; 1,5) |                                 | 5,74<br>( <i>dd</i> ; 9,6; 1,5)       | 1,61 (s) | 3,38 (t; 6,3)                   | –        | –                                       | 1.27.1   |
| <i>rac-1u</i>               | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,7; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,7)             | 2,08 (s) | 4,15 (t; 6,6)                   | 8,06 (s) | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      | 1.14.1.2 |
| <i>rac-1v<sup>b</sup></i>   | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,7; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,7)             | 2,08 (s) | 3,62 (t; 6,6)                   | –        | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      | 1.14.1.3 |
| <i>rac-1w</i>               | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,6; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,6)             | 2,08 (s) | 4,16 (t; 6,6)                   | 8,06 (s) | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      | 1.15.1.2 |
|                             | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,7; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,7)             | 2,08 (s) | 3,62 (t; 6,6)                   | –        | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      |          |
| <i>rac-1x<sup>b</sup></i>   | 6,2 (m)                         | 5,81<br>( <i>dd</i> ; 9,7; 5,9) | 5,89<br>( <i>ddd</i> ; 9,7; 1,1; 0,7) | 1,70 (s) | 3,40 (t; 6,5)                   | –        | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,88 (d; 1,4) | 1.15.1.3 |
| <i>rac-1y</i>               | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,4; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,7)             | 2,08 (s) | 4,16 (t; 6,7)                   | 8,06 (s) | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      | 1.16.1.2 |
| <i>rac-1z<sup>b</sup></i>   | 6,76<br>( <i>d</i> ; 5,9)       | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,7; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,6)             | 2,08 (s) | 3,63 (t; 6,5)                   | –        | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      | 1.16.1.3 |
| <i>rac-1aa</i>              | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,6; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 9,6)             | 2,08 (s) | 4,16 (t; 6,7)                   | 8,06 (s) | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (s)      | 1.17.1.2 |
| <i>rac-1ab<sup>b</sup></i>  | 6,8 (m)                         | 6,23<br>( <i>dd</i> ; 9,6; 5,9) | 6,12<br>( <i>d</i> ; 8,9)             | 2,08 (s) | 3,62<br>(t; 6,6)                | –        | CH <sub>3</sub> –C(2);<br>1,92 (d; 0,7) | 1.17.1.3 |

<sup>a)</sup> Die Protonen der Seitenkette an C(1') bis C–(C–O) erscheinen zwischen 1,1 und 1,9 als *m*.

<sup>b)</sup> OH-Protonen überlagert von Methylen-H; verschwindet bei H/D-Austausch.

<sup>c)</sup> Protonen des PHSO<sub>2</sub>-Substituenten: *m*-H u. *p*-H: 7,5 (m); *o*-H: 8,0 (m).

Tab. 7.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ **1** in  $\text{CDCl}_3$ 

| Dienon                               | C(1)       | C(2)       | C(3)                     | C(4)       | C(5)                     | C(6)      | $\text{CH}_3\text{COO}$ | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H-C-O     | H-CO-O     | C(1')     | Weitere C-Atome <sup>a)</sup>        | Exper.   |
|--------------------------------------|------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|-----------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------|-----------|--------------------------------------|----------|
| <i>rac</i> - <b>1a</b>               | 197,27 (s) | 126,23 (d) | 139,96 (d)               | 122,88 (d) | 140,19 (d)               | 79,23 (s) | 19,87 (q)               | 168,70 (s)              | 57,80 (t) | 160,24 (d) | 36,00 (t) | -                                    | 1.1.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1b</b>               | 198,84 (s) | 126,55 (d) | 140,61 (d)               | 122,43 (d) | 141,21 (d)               | 80,71 (s) | 20,37 (q)               | 169,28 (s)              | 57,23 (t) | -          | 40,32 (t) | -                                    | 1.1.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1c</b>               | 198,02 (s) | 126,59 (d) | 140,31 (d)               | 122,88 (d) | 140,86 (d)               | 80,54 (s) | 20,13 (q)               | 169,08 (s)              | 63,08 (t) | 160,64 (d) | 34,02 (t) | -                                    | 1.2.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1d</b>               | 198,86 (s) | 126,88 (d) | 140,65 (d)               | 122,96 (d) | 141,44 (d)               | 81,29 (s) | 20,49 (q)               | 169,57 (s)              | 62,32 (t) | -          | 34,51 (t) | -                                    | 1.2.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1e</b>               | 198,62 (s) | 129,95 (d) | 140,47 (d)               | 123,04 (d) | 141,24 (d)               | 81,19 (s) | 20,46 (q)               | 169,48 (s)              | 63,40 (t) | 161,02 (d) | 37,66 (t) | -                                    | 1.3.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1f</b>               | 198,87 (s) | 126,79 (d) | 140,50 (d)               | 122,79 (d) | 141,55 (d)               | 81,34 (s) | 20,32 (q)               | 169,44 (s)              | 62,12 (t) | -          | 37,88 (t) | -                                    | 1.3.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1g</b>               | 198,72 (s) | 126,85 (d) | 140,41 (d)               | 122,85 (d) | 141,31 (d)               | 81,27 (s) | 20,41 (q)               | 169,46 (s)              | 63,21 (t) | 161,05 (d) | 37,93 (t) | -                                    | 1.4.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1h</b>               | 199,03 (s) | 126,90 (d) | 140,57 (d)               | 122,86 (d) | 141,53 (d)               | 81,51 (s) | 20,48 (q)               | 169,62 (s)              | 62,58 (t) | -          | 38,16 (t) | -                                    | 1.4.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1i</b>               | 199,35 (s) | 134,61 (s) | 136,54 (d)               | 122,97 (d) | 138,46 (d)               | 81,27 (s) | 20,47 (q)               | 154,99 (s)              | 63,79 (t) | 161,02 (d) | 38,35 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,12 (q)$ | 1.9.1.2  |
| <i>rac</i> - <b>1j</b>               | 199,41 (s) | 134,59 (s) | 136,63 (d)               | 122,94 (d) | 138,52 (d)               | 81,38 (s) | 20,50 (q)               | 169,49 (s)              | 62,76 (t) | -          | 38,44 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,14 (q)$ | 1.9.1.3  |
| <i>rac</i> - <b>1k</b>               | 199,17 (s) | 134,32 (s) | 136,46 (d)               | 122,76 (d) | 138,35 (d)               | 81,12 (s) | 20,42 (q)               | 169,21 (s)              | 63,64 (t) | 160,92 (d) | 38,23 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 14,94 (q)$ | 1.10.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1l</b>               | 199,44 (s) | 134,59 (s) | 136,62 (d)               | 122,91 (d) | 138,57 (d)               | 81,41 (s) | 20,44 (q)               | 169,50 (s)              | 62,79 (t) | -          | 38,48 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,09 (q)$ | 1.10.1.3 |
| <i>rac</i> - <b>1m</b>               | 199,32 (s) | 134,57 (s) | 136,55 (d)               | 122,90 (d) | 138,52 (d)               | 81,36 (s) | 20,49 (q)               | 169,42 (s)              | 63,94 (t) | 161,08 (d) | 38,49 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,14 (q)$ | 1.11.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1n</b>               | 199,43 (s) | 134,47 (s) | 136,63 (d)               | 122,86 (d) | 138,52 (d)               | 81,37 (s) | 20,45 (q)               | 169,46 (s)              | 62,74 (t) | -          | 38,46 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,11 (q)$ | 1.11.1.4 |
| <i>rac</i> - <b>1o</b>               | 199,03 (s) | 126,70 (d) | 140,48 (d)               | 122,65 (d) | 141,43 (d)               | 81,48 (s) | 20,34 (q)               | 169,48 (s)              | 62,69 (t) | -          | 38,14 (t) | -                                    | 1.5.1    |
| <i>rac</i> - <b>1p</b>               | 198,95 (s) | 134,25 (s) | 136,26 (d)               | 122,62 (d) | 138,33 (d)               | 81,13 (s) | 20,16 (q)               | 169,00 (s)              | 63,62 (t) | 160,74 (d) | 38,24 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 14,82 (q)$ | 1.12.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1q</b>               | 199,52 (s) | 134,60 (s) | 136,67 (d)               | 122,94 (d) | 138,60 (d)               | 81,45 (s) | 20,53 (q)               | 169,57 (s)              | 62,98 (t) | -          | 38,55 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,19 (q)$ | 1.12.1.3 |
| <i>rac</i> - <b>1r</b> <sup>b)</sup> | 191,26 (s) | 139,83 (s) | 145,66 (d)               | 121,22 (d) | 148,94 (d)               | 82,44 (s) | 20,13 (q)               | 169,42 (s)              | 64,04 (t) | 161,20 (d) | 37,90 (t) | -                                    | 1.19.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1s</b> <sup>b)</sup> | 191,27 (s) | 139,87 (s) | 145,63 (d)               | 121,23 (d) | 148,96 (d)               | 82,49 (s) | 20,15 (q)               | 169,44 (s)              | 63,04 (t) | -          | 37,94 (t) | -                                    | 1.19.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1t</b>               | 199,99 (s) | 123,68 (s) | 140,89 (d) <sup>c)</sup> | 122,49 (d) | 141,83 (d) <sup>c)</sup> | 82,27 (s) | 20,20 (q)               | 169,42 (s)              | 62,73 (t) | -          | 38,34 (t) | -                                    | 1.27.1   |
| <i>rac</i> - <b>1u</b>               | 199,38 (s) | 134,62 (s) | 136,56 (d)               | 122,91 (d) | 138,58 (d)               | 81,45 (s) | 20,52 (q)               | 169,47 (s)              | 64,03 (t) | 161,12 (d) | 38,57 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,17 (q)$ | 1.14.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1v</b>               | 199,38 (s) | 134,58 (s) | 136,56 (d)               | 122,86 (d) | 138,57 (d)               | 81,46 (s) | 20,46 (q)               | 169,44 (s)              | 62,89 (t) | -          | 38,54 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,10 (q)$ | 1.14.1.3 |
| <i>rac</i> - <b>1w</b>               | 199,46 (s) | 134,59 (s) | 136,62 (d)               | 122,91 (d) | 138,60 (d)               | 81,43 (s) | 20,52 (q)               | 169,51 (s)              | 64,04 (t) | 161,17 (d) | 38,56 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,18 (q)$ | 1.15.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1x</b>               | 199,49 (s) | 134,57 (s) | 136,62 (d)               | 122,88 (d) | 138,57 (d)               | 81,43 (s) | 20,49 (q)               | 169,53 (s)              | 62,95 (t) | -          | 38,53 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,15 (q)$ | 1.15.1.3 |
| <i>rac</i> - <b>1y</b>               | 199,40 (s) | 134,63 (s) | 136,56 (d)               | 122,91 (d) | 138,61 (d)               | 81,48 (s) | 20,54 (q)               | 169,49 (s)              | 64,07 (t) | 161,15 (d) | 38,60 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,20 (q)$ | 1.16.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1z</b>               | 199,43 (s) | 134,58 (s) | 136,59 (d)               | 122,88 (d) | 138,59 (d)               | 81,48 (s) | 20,51 (q)               | 169,49 (s)              | 62,97 (t) | -          | 38,58 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,16 (q)$ | 1.16.1.3 |
| <i>rac</i> - <b>1aa</b>              | 199,36 (s) | 134,55 (s) | 136,54 (d)               | 122,85 (d) | 138,56 (d)               | 81,42 (s) | 20,48 (q)               | 169,43 (s)              | 64,02 (t) | 161,10 (d) | 38,55 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,14 (q)$ | 1.17.1.2 |
| <i>rac</i> - <b>1ab</b>              | 199,46 (s) | 134,60 (s) | 136,61 (d)               | 122,89 (d) | 138,61 (d)               | 81,49 (s) | 20,53 (q)               | 169,52 (s)              | 63,01 (t) | -          | 38,60 (t) | $\text{CH}_3\text{-C}(2): 15,18 (q)$ | 1.17.1.3 |

<sup>a)</sup> Die restlichen Methylen-C-Atome erscheinen jeweils als *t* zwischen 21,0 und 33,0.<sup>b)</sup> C-Atome des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: C(3) u. C(5): 128,6 (d); C(2) u. C(6): 128,8 (d); C(4): 133,5 (d); C(1): 137,1 (s).<sup>c)</sup> Oder umgekehrt.

Tab. 8. UV-Absorption der 2,4-Cyclohexadien-1-one vom Typ 1 in diversen Lösungsmitteln.  $\lambda_{\max}$  [nm] (e).

| Dienon | rac-1a        | rac-1b        | rac-1c        | rac-1d        | rac-1e        | rac-1f        | rac-1g        | rac-1h        | rac-1i        | rac-1j        | rac-1k        | rac-1l        | rac-1m        | rac-1n        | rac-1o          |
|--------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|
| Hexan  | 293<br>(3990) | 296<br>(3850) | 293<br>(4210) | 294<br>(4340) | 294<br>(4160) | 294<br>(4060) | 293<br>(4330) | 294<br>(4170) | 302<br>(4700) | 302<br>(4460) | 302<br>(4700) | 302<br>(4620) | 302<br>(4650) | 302<br>(4820) | 294<br>(4250)   |
| MeOH   | 299<br>(3810) | 300<br>(3830) | 300<br>(4070) | 301<br>(4200) | 300<br>(4040) | 300<br>(3800) | 300<br>(4000) | 300<br>(3970) | 307<br>(4270) | 307<br>(4060) | 307<br>(4310) | 307<br>(4230) | 307<br>(4310) | 307<br>(4360) | 300,5<br>(4000) |
| TFE    | 301<br>(3780) | 301<br>(3780) | 302<br>(3950) | 302<br>(4120) | 302<br>(3955) | 302<br>(3815) | 300<br>(3980) | 301<br>(4000) | 309<br>(4025) | 309<br>(3800) | 309<br>(4070) | 309<br>(3990) | 309<br>(4110) | 309<br>(4070) | 303<br>(3930)   |
| Exper. | 1.1.1.2       | 1.1.1.3       | 1.2.1.2       | 1.2.1.3       | 1.3.1.2       | 1.3.1.3       | 1.4.1.2       | 1.4.1.3       | 1.9.1.2       | 1.9.1.3       | 1.10.1.2      | 1.10.1.3      | 1.11.1.2      | 1.11.1.4      | 1.5.1           |

| Dienon | rac-1p        | rac-1q        | rac-1r         | rac-1s        | rac-1t          | rac-1u        | rac-1v        | rac-1w        | rac-1x        | rac-1y        | rac-1z        | rac-1aa       | rac-1ab       |
|--------|---------------|---------------|----------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Hexan  | 301<br>(4770) | 302<br>(4610) | 219<br>(9985)  | 305<br>(7010) | 313,5<br>(5220) | 302<br>(4375) | 302<br>(4500) | 301<br>(4720) | 302<br>(4610) | 301<br>(4810) | 302<br>(4640) | 302<br>(4590) | 302<br>(4730) |
| MeOH   | 307<br>(4340) | 307<br>(4230) | 220<br>(10310) | 310<br>(6870) | 316,5<br>(4550) | 307<br>(4060) | 308<br>(4180) | 307<br>(4330) | 307<br>(4290) | 307<br>(4370) | 307<br>(4250) | 307<br>(4180) | 307<br>(4330) |
| TFE    | 309<br>(4050) | 311<br>(6615) | 221<br>(10430) | 311<br>(6510) | 319,5<br>(4200) | 310<br>(3850) | 310<br>(3940) | 310<br>(4050) | 309<br>(4000) | 308<br>(4140) | 310<br>(3950) | 310<br>(3940) | 309<br>(4060) |
| Exper. | 1.1.2.1.2     | 1.1.2.1.3     | 1.1.9.1.2      | 1.1.9.1.2     | 1.2.7.1         | 1.1.4.1.2     | 1.1.4.1.3     | 1.1.5.1.2     | 1.1.5.1.3     | 1.1.6.1.2     | 1.1.6.1.3     | 1.1.7.1.2     | 1.1.7.1.3     |

 Tab. 9.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der offenkettigen Ester vom Typ 2 in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] ohne, Multiplizität und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] mit Klammer.

|                       | H-C(2)                  | H-C(3)                  | H-C(4)                         | H-C(5)                  | H-C(7)         | $\text{CH}_3\text{COO}$ | $\text{CH}_3\text{OCO}$ | H-C-O         | Weitere H-Atome                              | Exper.     |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|---------------|----------------------------------------------|------------|
| rac-2a <sup>a</sup>   | 4,91 (d; 10,5)          | 5,47 (t; 10,5)          | 6,41 (t; 11,3)                 | 5,8 (m)                 | 1,98 (s)       | 2,14 (s)                | 3,74 (s)                | –             | –                                            | 1.18.2     |
| 2b                    | 5,06 (d; 10,4)          | 5,62 (t; 10,3)          | 6,03 (t; 11,7)                 | 5,93 (d; 11,9)          | 1,64 (s)       | 1,65 (s)                | 3,26 (s)                | –             | –                                            | 1.2.2.1.2  |
|                       | 3,18                    | 5,6 (m)                 | 6,3 (m)                        | 5,99 (d; 11,8)          | 2,47 (t; 7,5)  | 2,16 (s)                | 3,69 (s)                | 3,60 (t; 6,3) | H-C(8):<br>1,7 (m)                           |            |
| 2c                    | 3,18                    | 5,7 (m)                 | 6,2 (m)                        | 5,98 (d; 12,1)          | 2,41 (t; 7,0)  | 2,16 (s)                | 3,69 (s)                | 3,62 (t; 6,0) | H-C(8); H-C(9):<br>1,5–1,6 (m)               | 1.3.2.1.2  |
|                       | (dd; 7,4; 1,7)          |                         |                                | 6,1 (m)                 | 2,32 (wt; 7,3) | 2,16 (s)                | 3,67 (s)                | 3,60 (t; 6,5) | $\text{CH}_3\text{-C}(2)$ :<br>1,24 (d; 6,9) | 1.9.2.2    |
| rac-2d <sup>b</sup>   | 3,5 (m)                 | 5,49 (wt; 10)           |                                |                         | 2,37 (t; 7,4)  | 2,16 (s)                | 3,67 (s)                | 3,63 (t; 6,6) | $\text{CH}_3\text{-C}(2)$ :<br>1,25 (d; 7,0) | 1.12.2.4   |
| rac-2e <sup>b</sup>   | 3,5 (m)                 | 5,47 (wt; 10)           | 6,13 (ddd;<br>11,6; 10,4; 0,8) | 6,02 (d; 11,9)          | 2,37 (t; 7,4)  | 2,16 (s)                | 3,67 (s)                | 3,63 (t; 6,6) | –                                            | 1.19.2.1.3 |
| rac-2f <sup>a,b</sup> | 4,93 (dd;<br>10,5; 0,7) | 5,47 (dt;<br>10,5; 1,0) | 6,43 (t; 11,9)                 | 5,81 (dd;<br>11,9; 1,0) | 2,33 (t; 7,5)  | 2,15 (s)                | 3,75 (s)                | 3,63 (t; 6,6) | –                                            |            |

<sup>a</sup>) Protonen des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: m-H: 7,6 (m); p-H: 7,7 (m); o-H: 7,8 (m). <sup>b</sup>) Die Protonen an C(8) bis C-(C-O) erscheinen zwischen 1,2 und 1,6 als m.  
<sup>c</sup>)  $\text{CH}_3\text{-C}(\text{-O-CO})$ : 1,24 (t; 7,1); H-C(-O-CO): 4,12 (q; 7,1).

Tab. 10.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der offenkettigen Ester vom Typ **2** in  $\text{CDCl}_3$ . Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] und Multiplizität.

|                                                                            | C(1)       | C(2)      | C(3)       | C(4)       | C(5)       | C(6)       | $\text{CH}_3\text{COO}$ | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H–C–O     | Weitere C-Atome                                                                                                                                                                                                               | Exper.    |
|----------------------------------------------------------------------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>rac-2a</b>                                                              | 168,40 (s) | 69,18 (d) | 116,19 (d) | 130,57 (d) | 111,84 (d) | 152,47 (s) | 20,52 (q)               | 164,46 (q)              | –         | C(7): 15,52 (q)                                                                                                                                                                                                               | 1.18.2    |
| <b>2c</b>                                                                  | 171,7 (s)  | 33,0 (t)  | 123,0 (d)  | 124,6 (d)  | 113,7 (d)  | 152,4 (s)  | 21,0 (q)                | 169,5 (s)               | 62,4 (t)  | C(7)–C(9): 23,0;<br>29,1 u. 31,9<br>(jeweils q);<br>$\text{CH}_3\text{O}$ : 51,9 (q)<br>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ : 13,93 (q)<br>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ : 60,51 (t)<br>$\text{CH}_3\text{–C(2)}$ : 17,88 (q) | 1.3.2.1.2 |
| <b>rac-2d<sup>a</sup></b>                                                  | 174,33 (s) | 38,39 (d) | 130,35 (d) | 122,96 (d) | 113,38 (d) | 152,59 (s) | 20,84 (q)               | 169,26 (s)              | 62,44 (t) |                                                                                                                                                                                                                               | 1.9.2.2   |
| <sup>a</sup> ) C(7)–C(11): 25,31; 26,62; 28,65; 29,14 und 32,37 jeweils t. |            |           |            |            |            |            |                         |                         |           |                                                                                                                                                                                                                               |           |

Tab. 11. UV-Absorption acyclischer Bestrahlungsprodukte vom Typ **2** in MeOH.  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ).

| Ester                  | <b>rac-2a</b> | <b>2b</b>   | <b>2c</b>   | <b>rac-2d</b> | <b>rac-2e</b> | <b>rac-2f</b> |
|------------------------|---------------|-------------|-------------|---------------|---------------|---------------|
| $\lambda_{\text{max}}$ | 250 (21290)   | 221 (17450) | 236 (22230) | 235 (22280)   | 239 (22770)   | 251 (21840)   |
| Exper.                 | 1.18.2        | 1.2.2.1.2   | 1.3.2.1.2   | 1.9.2.2       | 1.12.2.4      | 1.19.2.1.3    |

Tab. 12.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Diolide vom Typ 3 ( $= 4$ ) bzw. 3/4 in  $\text{CDCl}_3$  oder in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] ohne, Multiplizität und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] mit Klammern. Wegen der Symmetrie der Diolide ist jeweils nur eine der repetitiven Struktureinheiten berücksichtigt worden.

| Diolid            | H-C(2)                          | H-C(3)                               | H-C(4)                             | H-C(5)                     | H-C(7)                                | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H-C(-O-CO)                            | Weitere H-Atome <sup>a)</sup>                             | Exper.    |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3a</b>         | 3,11<br>( <i>dd</i> ; 7,8; 1,6) | 5,6 ( <i>m</i> ; 10,8) <sup>b)</sup> | 6,0 ( <i>m</i> ; 10) <sup>b)</sup> | 6,12 ( <i>d</i> ; 11,8)    | 2,70 ( <i>t</i> ; 5,4)                | 2,18 ( <i>s</i> )       | 4,26 ( <i>t</i> ; 5,4)                | –                                                         | 1.1.2     |
|                   | 2,85<br>( <i>dd</i> ; 7,8; 1,3) | 5,5 ( <i>m</i> )                     | 5,9 ( <i>wt</i> )                  | 6,15 ( <i>wd</i> ; 11,7)   | 2,48 ( <i>t</i> ; 5,4)                | 1,68 ( <i>s</i> )       | 4,01 ( <i>t</i> ; 5,4)                | –                                                         |           |
|                   | 3,14<br>( <i>dd</i> ; 8; 1,5)   | 5,7 ( <i>m</i> )                     | 6,2 ( <i>m</i> ; 10) <sup>b)</sup> | 6,06 ( <i>d</i> ; 11,9)    | 2,59 ( <i>t</i> ; 6,6)                | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,09 ( <i>t</i> ; 5,3)                | H-C(8):<br>1,8 ( <i>m</i> )                               | 1.2.2.1.1 |
|                   | 2,91<br>( <i>dd</i> ; 7,8; 1,2) | 5,6 ( <i>m</i> )                     | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,39 ( <i>t</i> ; 6,6)                | 1,65 ( <i>s</i> )       | 3,88 ( <i>t</i> ; 5,3)                | H-C(8):<br>1,4 ( <i>m</i> )                               |           |
| <b>3c</b>         | 3,14<br>( <i>dd</i> ; 7,8; 1,4) | 5,6 ( <i>m</i> )                     | 6,2 ( <i>m</i> )                   | 6,02 ( <i>d</i> ; 11,9)    | 2,37 ( <i>t</i> ; 7,6)                | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,13 ( <i>t</i> ; 6,1)                | –                                                         | 1.3.2.1.1 |
|                   | 2,90<br>( <i>dd</i> ; 8,7; 1,3) | 5,50 ( <i>q</i> )                    | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,23 ( <i>t</i> ; 7,4)                | 1,69 ( <i>s</i> )       | 3,91 ( <i>t</i> ; 5,7)                | –                                                         |           |
|                   | 3,15<br>( <i>dd</i> ; 7,3; 1,6) | 5,7 ( <i>m</i> )                     | 6,2 ( <i>m</i> )                   | 6,02 ( <i>d</i> ; 11,7)    | 2,41 ( <i>t</i> ; 6,6)                | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,11 ( <i>t</i> ; 5,7)                | –                                                         | 1.4.2     |
|                   | 2,99<br>( <i>dd</i> ; 7,4; 1)   | 5,7 ( <i>m</i> )                     | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,32 ( <i>t</i> ; 6,8)                | 1,72 ( <i>s</i> )       | 3,92 ( <i>t</i> ; 5,5)                | –                                                         |           |
| <b>3e</b>         | 3,16<br>( <i>dd</i> ; 7,5; 1,6) | 5,64<br>( <i>dt</i> ; 10,8; 7,4)     | 6,21<br>( <i>wt</i> ; 11,2)        | 5,99<br>( <i>d</i> ; 11,7) | 2,38<br>( <i>wt</i> ; 7,1)            | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,09<br>( <i>wt</i> ; 6,3)            | –                                                         | 1.5.2     |
|                   | 3,5 ( <i>m</i> )                | 5,35 ( <i>wt</i> ; 9,4)              | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,3 u. 2,4<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,0 u. 4,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,23 ( <i>d</i> ; 6,9)     |           |
| <i>rac</i> -3f/4f | 3,5 ( <i>m</i> )                | 5,41 ( <i>wt</i> ; 10,4)             | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,17 ( <i>s</i> )       | 4,0 u. 4,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,21 ( <i>d</i> ; 6,9)     | 1.10.2.1  |
| <i>rac</i> -3g/4g | 3,5 ( <i>m</i> )                | 5,4 ( <i>m</i> )                     | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,2 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,0 u. 4,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,24 ( <i>d</i> ; 6,9)     | 1.11.2.1  |
| <i>rac</i> -3h/4h | 3,5 ( <i>m</i> )                | 5,42 ( <i>t</i> ; 9,3)               | 6,2 ( <i>m</i> )                   | 6,2 ( <i>m</i> )           | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,16 ( <i>s</i> )       | 4,0 u. 4,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,24 ( <i>d</i> ; 7,0)     | 1.12.2.1  |
| <i>rac</i> -3i/4i | 3,1 ( <i>m</i> )                | 5,66<br>( <i>dt</i> ; 10,5; 7,4)     | 6,20 ( <i>wt</i> )                 | 6,00 ( <i>d</i> ; 12,0)    | 2,4 ( <i>m</i> )                      | 2,15 ( <i>s</i> )       | 4,9 ( <i>m</i> )                      | $\text{CH}_3\text{-C(-O-CO)}$ :<br>1,20 ( <i>d</i> ; 6,3) | 1.6.2     |
| <i>rac</i> -3j/4j | 3,5 ( <i>m</i> )                | 5,4 ( <i>m</i> )                     | 6,1 ( <i>m</i> )                   | 6,1 ( <i>m</i> )           | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,15 ( <i>s</i> )       | 4,0 u. 4,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,24 ( <i>d</i> ; 7,2)     | 1.14.2.1  |
| <i>rac</i> -3k/4k | 3,1 ( <i>m</i> )                | 5,63<br>( <i>dt</i> ; 10,5; 7,5)     | 6,20<br>( <i>wt</i> ; 11,2)        | 6,00<br>( <i>d</i> ; 12,0) | 2,4 ( <i>m</i> )                      | 2,15 ( <i>s</i> )       | 4,9 ( <i>m</i> )                      | $\text{CH}_3\text{-C(-O-CO)}$ :<br>1,20 ( <i>d</i> ; 6,3) | 1.8.2     |

<sup>a)</sup> Die restlichen Methylen-H-Atome erscheinen als *m* zwischen 1,2–1,7 ( $\text{CDCl}_3$ ) bzw. 1,2–1,4 ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ).

<sup>b)</sup> Kopplungskonstante durch Doppelresonanz-Experiment ermittelt.

<sup>c)</sup> Die beiden voneinander getrennten diastereomeren Diolide ergaben identische Spektren.

Tab. 13.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Diolide vom Typ **3** (= **4**) bzw. **3/4** in  $\text{CDCl}_3$ . Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] und Multiplizität heteronuclear entkoppelter 'off-resonance'-Spektren<sup>a)</sup>.

| Diloid                  | 3a        | 3b         | 3c         | 3d         | 3e         | $\text{rac-3f/}$<br>$\text{rac-4f}^b$ | $\text{rac-3g/}$<br>$\text{rac-4g}^c$ | $\text{rac-3h/}$<br>$\text{rac-4h}^d$ | $\text{rac-3i/}$<br>$\text{rac-4i}^e$ | $\text{rac-3k/}$<br>$\text{rac-4k}^f$ |
|-------------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| C(1)                    | 170.8 (s) | 170.47 (s) | 170.88 (s) | 171.10 (s) | 171.22 (s) | 174.24 (s)                            | 174.31 (s)                            | 174.27 (s)                            | 174.34 (s)                            | 174.38 (s)                            |
| C(2)                    | 34.2 (t)  | 34.11 (t)  | 34.22 (t)  | 33.77 (t)  | 33.70 (t)  | 38.62 (d)                             | 38.74 (d)                             | 38.63 (d)                             | 38.70 (d)                             | 38.65 (d)                             |
| C(3)                    | 123.6 (d) | 123.29 (d) | 122.78 (d) | 123.21 (d) | 122.97 (d) | 130.51 (d)                            | 130.62 (d)                            | 130.54 (d)                            | 130.54 (d)                            | 130.56 (d)                            |
| C(4)                    | 124.2 (d) | 124.58 (d) | 124.28 (d) | 124.44 (d) | 124.63 (d) | 123.51 (d)                            | 123.43 (d)                            | 123.46 (d)                            | 123.38 (d)                            | 123.47 (d)                            |
| C(5)                    | 116.3 (d) | 114.47 (d) | 113.46 (d) | 114.09 (d) | 113.63 (d) | 113.66 (d)                            | 113.83 (d)                            | 113.74 (d)                            | 113.73 (d)                            | 113.76 (d)                            |
| C(6)                    | 147.8 (s) | 150.97 (s) | 152.55 (s) | 152.16 (s) | 152.71 (s) | 153.04 (s)                            | 152.82 (s)                            | 152.90 (s)                            | 152.84 (s)                            | 152.94 (s)                            |
| C-O-CO                  | 60.5 (t)  | 63.17 (t)  | 64.00 (t)  | 64.34 (t)  | 64.78 (t)  | 64.43 (t)                             | 64.57 (t)                             | 64.57 (t)                             | 64.63 (t)                             | 64.67 (t)                             |
| $\text{CH}_3\text{COO}$ | 21.1 (q)  | 20.95 (q)  | 20.95 (q)  | 21.00 (q)  | 20.98 (q)  | 21.03 (q)                             | 21.04 (q)                             | 21.04 (q)                             | 20.99 (q)                             | 21.04 (q)                             |
| $\text{CH}_3\text{COO}$ | 169.5 (s) | 169.22 (s) | 169.22 (s) | 169.36 (s) | 169.32 (s) | 169.24 (s)                            | 169.29 (s)                            | 169.30 (s)                            | 169.29 (s)                            | 169.38 (s)                            |
| Exper.                  | 1.1.2     | 1.2.2.1.1  | 1.3.2.1.1  | 1.4.2      | 1.5.2      | 1.9.2.1                               | 1.10.2.1                              | 1.11.2.1                              | 1.12.2.1                              | 1.14.2.1                              |

<sup>a)</sup> Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen für C(3), C(4) und C(5) erfolgte auf Grund vorliegender ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ )-Korrelationsdiagramme der Monolide **5d** u. **rac-5e** (s. Exper. 1.5.2 u. Exper. 1.12.2.1). Die C-Atome der nicht eigens aufgeführten  $\text{CH}_2$ -Gruppen erscheinen, jeweils als  $t$  zwischen 22,6–29,4 ppm. <sup>b)</sup>  $\text{CH}_3$ -C(2): 17,08 (q). <sup>c)</sup>  $\text{CH}_3$ -C(2): 17,43 (q). <sup>d)</sup>  $\text{CH}_3$ -C(2): 17,25 (q). <sup>e)</sup>  $\text{CH}_3$ -C(2): 17,50 (q). <sup>f)</sup>  $\text{CH}_3$ -C(2): 17,36 (q).

Tab. 14. UV-Absorption diverser Photolactone in MeOH.  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ).

|          | 3                                                       | 4 | $\text{rac-5}$             | $\text{rac-8}$ | $\text{rac-9}$              |
|----------|---------------------------------------------------------|---|----------------------------|----------------|-----------------------------|
| <b>a</b> | 231 (41 500)                                            |   | 239 (15 410)               |                | 240 (19 850)                |
| <b>b</b> | 234 (41 690)                                            |   | 241 (17 440)               |                | 216 (7020)                  |
| <b>c</b> | 235 (41 370)                                            |   | 242 (19 730)               |                | 238 (22 720)                |
| <b>d</b> | 236 (39 930)                                            |   | 240 <sup>a)</sup> (21 380) | 244 (22 390)   | 240 (21 800)                |
| <b>e</b> | 237 (42 700)                                            |   | 242 (21 970)               | 253 (22 600)   | 220 (14 810) 246,5 (23 190) |
| <b>f</b> | 241 <sup>b)</sup> (44 390)                              |   | 251 (21 940) 220 (15 160)  | 228,5 (7330)   | 229,5 (7240)                |
| <b>g</b> | 240 <sup>b)</sup> (42 620)                              |   | 256 (17 400)               | 265 (2810)     | 265 (2440)                  |
| <b>h</b> | 241 <sup>b)</sup> (43 350)                              |   | 241 (21 780)               | 273 (2300)     | 229 (15 190)                |
| <b>i</b> | 241 <sup>c)</sup> (39 350) 241 <sup>c)</sup> (44 610)   |   | 241 (23 490)               | 252,5 (21 220) | 221 (17 180)                |
| <b>j</b> | 237 <sup>c)</sup> (40 800) 237 <sup>c)</sup> (43 710)   |   | 241 (22 810)               | 254 (22 870)   | 222 (16 970)                |
| <b>k</b> | 242 <sup>b)</sup> (43 550)                              |   | 240 (22 460)               | 253 (22 180)   | 221 (15 630) 252,5 (21 470) |
| <b>l</b> | 237 <sup>d)</sup> (44 770) 237,5 <sup>d)</sup> (43 610) |   |                            | 253 (22 640)   | 221 (16 000) 254 (21 800)   |
| <b>m</b> |                                                         |   |                            | 253 (21 240)   | 221 (15 640) 254 (19 850)   |
|          |                                                         |   |                            | 253 (20 980)   | 221 (15 760) 253 (21 770)   |

<sup>a)</sup> Statt **rac-5** muss es **5d** heissen. <sup>b)</sup> Gemisch aus **rac-3** und **4**. <sup>c)</sup> Oder umgekehrt. <sup>d)</sup> Schwer löslich, mit Hilfe eines Ultraschallbads in Lsg. gebracht.



Tab. 15.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Lactone vom Typ **5** in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] ohne Multiplizität und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] mit Klammern.

| Lacton                              | H-C(2)                  | H-C(3)                    | H-C(4)                    | H-C(5)         | H-C(7)               | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H-C(-O-CO)           | Weitere H-Atome <sup>a)</sup>               | Exper.     |
|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|----------------------|-------------------------|----------------------|---------------------------------------------|------------|
| <i>rac</i> - <b>5a</b>              | 3,4 (m)                 | 5,4 (m)                   | 6,21<br>(dd; 9,9; 8,6)    | 5,97 (d; 8,9)  | 2,3 u. 2,5<br>(m; m) | 2,15 (s)                | 4,0 u. 4,3<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,28 (d; 6,9) | 1,9,2,1    |
| <i>rac</i> - <b>5b</b>              | 3,4 (m)                 | 5,35<br>( $\psi$ t; 10,2) | 6,19<br>( $\psi$ t; 10,3) | 6,05 (d; 10,8) | 2,2 u. 2,6<br>(m; m) | 2,15 (s)                | 4,1 (m)              | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,25 (d; 6,8) | 1,10,2,1   |
| <i>rac</i> - <b>5c</b>              | 3,5 (m)                 | 5,3 (m)                   |                           | 6,2 (m)        | 2,2 u. 2,6<br>(m; m) | 2,16 (s)                | 4,0 u. 4,3<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,25 (d; 6,7) | 1,11,2,1   |
| <b>5d</b>                           | 3,14 ( $\psi$ s)        | 5,59<br>(dt; 10,5; 8,5)   | 6,29<br>( $\psi$ t; 11,5) | 6,15 (d; 11,5) | 2,5 ( $\psi$ s)      | 2,17 (s)                | 4,12 ( $\psi$ t; 5)  | –                                           | 1,5,2      |
| <i>rac</i> - <b>5e</b>              | 3,49<br>(dq; 10,0; 6,8) | 5,3 (m)                   |                           | 6,2 (m)        | 2,4 u. 2,7<br>(m; m) | 2,17 (s)                | 4,0 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,23 (d; 6,8) | 1,12,2,1   |
|                                     | 3,4 (m)                 | 5,22 (t; 10,4)            | 6,03 (t; 11,7)            | 6,32 (d; 11,7) | 2,5 (m)              | 1,69 (s)                | 3,8 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,17 (d; 6,8) |            |
|                                     | 4,91 (d; 10,5)          | 5,50<br>(dt; 10,5; 0,8)   | 6,48 (t; 11,1)            | 5,91 (d; 11,1) | 2,3 u. 2,5<br>(m; m) | 2,15 (s)                | 4,1 u. 4,3<br>(m; m) | –                                           |            |
| <i>rac</i> - <b>5f<sup>b)</sup></b> | 5,08 (d; 10,4)          | 5,51<br>(dt; 10,4; 0,9)   |                           | 6,1 (m)        | 2,2 (m)              | 1,60 (s)                | 3,7 u. 4,1<br>(m; m) | –                                           | 1,19,2,1,1 |
|                                     | 5,18 (d; 11,0)          | 5,69 (t; 11,1)            | 6,29 (t; 11,1)            | 6,14 (d; 11,5) | 2,4 u. 2,6<br>(m; m) | 2,18 (s)                | 4,2 u. 4,3<br>(m; m) | –                                           |            |
| <i>rac</i> - <b>5g</b>              | 5,06 (d; 10,8)          | 5,60 (t; 10,3)            |                           | 6,0 (m)        | 2,3 (m)              | 1,77 (s)                | 3,8 u. 4,1<br>(m; m) | –                                           | 1,27,2     |
| <i>rac</i> - <b>5h</b>              | 3,48<br>(dq; 9,8; 6,8)  | 5,4 (m)                   |                           | 6,2 (m)        | 2,3 u. 2,6<br>(m; m) | 2,16 (s)                | 4,0 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,23 (d; 6,8) | 1,14,2,1   |
|                                     | 3,5 (m)                 | 5,4 (m)                   |                           | 6,2 (m)        | 2,3 u. 2,6<br>(m; m) | 2,16 (s)                | 4,0 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,23 (d; 6,9) | 1,15,2,1   |
| <i>rac</i> - <b>5i</b>              | 3,43<br>(dq; 10,1; 6,8) | 5,36 (t; 10,1)            | 6,03 (t; 11,3)            | 6,33 (d; 11,3) | 2,4 (m)              | 1,68 (s)                | 3,9 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,17 (d; 6,8) |            |
| <i>rac</i> - <b>5j</b>              | 3,48<br>(dq; 10,0; 6,8) | 5,4 (m)                   |                           | 6,2 (m)        | 2,3 u. 2,6<br>(m; m) | 2,17 (s)                | 4,0 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,24 (d; 6,8) | 1,16,2,1   |
| <i>rac</i> - <b>5k</b>              | 3,5 (m)                 | 5,4 (m)                   |                           | 6,1 (m)        | 2,3 u. 2,6<br>(m; m) | 2,16 (s)                | 4,0 u. 4,2<br>(m; m) | $\text{CH}_3\text{-C(2):}$<br>1,23 (d; 6,8) | 1,17,2,1   |

<sup>a)</sup> Die Protonen an C(8) bis C-(C-O-CO) erscheinen zwischen 1,0 und 1,7 als m.<sup>b)</sup> Protonen des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: m-H: 7,5 ( $\psi$ t); p-H: 7,7 (m); o-H: 7,9 ( $\psi$ d).

Tab. 16.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Lactone vom Typ 5 in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] und Multiplizität.

| Lacton                       | C(1)       | C(2)      | C(3)                     | C(4)                     | C(5)       | C(6)       | $\text{CH}_3\text{COO}$ | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H–C(–O–CO) | Weitere C-Atome <sup>a)</sup>        | Exper.     |
|------------------------------|------------|-----------|--------------------------|--------------------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| <i>rac</i> -5a               | 174,15 (s) | 39,21 (d) | 132,51 (d)               | 125,49 (d)               | 115,18 (d) | 151,41 (s) | 21,04 (q)               | 169,42 (s)              | 62,44 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 16,24 (q)}$ | 1.9.2.1    |
| <i>rac</i> -5b               | 174,28 (s) | 38,79 (d) | 131,24 (d)               | 124,69 (d)               | 114,43 (d) | 152,88 (s) | 21,06 (q)               | 169,42 (s)              | 66,23 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 16,10 (q)}$ | 1.10.2.1   |
| <i>rac</i> -5c               | 174,08 (s) | 38,84 (d) | 130,79 (d)               | 124,71 (d)               | 114,93 (d) | 153,05 (s) | 21,15 (q)               | 169,60 (s)              | 64,20 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 16,46 (q)}$ | 1.11.2.1   |
| 5d                           | 170,92 (s) | 34,47 (t) | 123,03 (d)               | 125,64 (d)               | 114,31 (d) | 152,21 (s) | 20,93 (q)               | 169,25 (s)              | 65,00 (t)  |                                      | 1.5.2      |
| <i>rac</i> -5e               | 174,25 (s) | 38,59 (d) | 130,94 (d)               | 123,79 (d)               | 114,91 (d) | 152,21 (s) | 20,99 (q)               | 169,42 (s)              | 64,94 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 16,42 (q)}$ | 1.12.2.1   |
|                              | 173,52 (s) | 38,87 (d) | 131,31 (d)               | 124,15 (d)               | 115,19 (d) | 152,68 (s) | 20,44 (q)               | 168,37 (s)              | 64,75 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 16,68 (q)}$ | 1.19.2.1.1 |
| <i>rac</i> -5f <sup>b)</sup> | 168,68 (s) | 69,36 (d) | 117,69 (d)               | 130,63 (d)               | 113,07 (d) | 155,49 (s) | 20,86 (q)               | 164,36 (s)              | 66,88 (t)  |                                      | 1.27.2     |
| <i>rac</i> -5g               | 167,61 (s) | 42,13 (d) | 125,75 (d) <sup>c)</sup> | 126,22 (d) <sup>c)</sup> | 113,39 (d) | 154,57 (s) | 20,95 (q)               | 168,90 (s)              | 67,01 (t)  |                                      |            |
| <i>rac</i> -5h               | 174,20 (s) | 38,75 (d) | 130,64 (d)               | 123,70 (d)               | 114,33 (d) | 152,94 (s) | 20,99 (q)               | 169,25 (s)              | 64,61 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 16,84 (q)}$ | 1.14.2.1   |
| <i>rac</i> -5i               | 174,50 (s) | 38,78 (d) | 130,57 (d)               | 123,16 (d)               | 114,57 (d) | 152,36 (s) | 21,01 (q)               | 169,45 (s)              | 64,41 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 17,29 (q)}$ | 1.15.2.1   |
| <i>rac</i> -5j               | 174,37 (s) | 38,84 (d) | 130,57 (d)               | 123,29 (d)               | 114,07 (d) | 152,78 (s) | 21,00 (q)               | 169,30 (s)              | 64,68 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 17,37 (q)}$ | 1.16.2.1   |
| <i>rac</i> -5k               | 174,32 (s) | 38,85 (d) | 130,51 (d)               | 123,05 (d)               | 113,88 (d) | 152,76 (s) | 20,96 (q)               | 169,26 (s)              | 64,41 (t)  | $\text{CH}_3\text{–C(2): 17,47 (q)}$ | 1.17.2.1   |

<sup>a)</sup> Die restlichen Methylen-C-Atome erscheinen jeweils als  $t$  zwischen 25,0 und 29,0.<sup>b)</sup> C-Atome des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: C(3) u. C(5): 128,8 (d); C(2) u. C(6): 129,5 (d); C(4): 134,2 (d); C(1): 137,2 (s).<sup>c)</sup> Oder umgekehrt.

Tab. 17.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ 6/7 in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] ohne Multiplizität und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] mit Klammern.

| Dienon                              | H-C(3)                       | H-C(4)                       | H-C(5)                       | $\text{CH}_3\text{COO}$ | H-C-O             | $\text{CH}_3\text{-C-O}$ | H-CO-O   | Weitere H-Atome <sup>a)</sup>                                                        | Exper.   |
|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <i>rac-6a/rac-7a<sup>b)</sup></i>   | 6,99<br>(ddd; 9,8; 5,6; 1,9) | —                            | 6,3 (m)                      | 2,07 (s)                | 3,7 (m)           | 1,14 (d; 6,2)            | —        | H-C(2);<br>6,14 (d; 9,8)                                                             | 1.6.1    |
| <i>rac-6b/rac-7b<sup>b)</sup></i>   | 6,84<br>(dd; 9,9; 2,2)       | —                            | 5,91 (t; 1,6)                | 2,07 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,1)            | —        | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ ; 1,97 (s);<br>H-C(2); 6,12 (d; 9,9)                       | 1.7.1    |
| <i>rac-6c/rac-7c</i>                | 6,8 (m)                      | 6,2 (m)                      | 6,11 (ddd; 10)               | 2,07 (s)                | 5,0 (m)           | 1,25 (d; 6,2)            | 8,04 (s) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ ; 1,92 (s)                                                 | 1.13.1.2 |
| <i>rac-6d/rac-7d<sup>b)c)</sup></i> | 6,8 (m)                      | —                            | 6,2 (m)                      | 2,08 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,2)            | —        | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ ; 1,92 (s)                                                 | 1.13.1.3 |
| <i>rac-6e/rac-7e<sup>c)</sup></i>   | 8,08 (dd; 5,0; 3,0)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 5,0 (m)           | 1,25 (d; 6,3)            | 8,05 (s) | —                                                                                    | 1.20.1.2 |
|                                     | 7,86<br>(dd; 6,3; 1,8)       | 5,70<br>(dd; 9,6; 6,3)       | 5,88<br>(dd; 9,6; 1,8)       | 1,44 (s)                | 5,0 (m)           | 1,04 (d; 6,3)            | 7,70 (s) | —                                                                                    |          |
| <i>rac-6f/rac-7f<sup>c)</sup></i>   | 8,08 (dd; 5,0; 3,0)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,19 (d; 6,1)            | —        | —                                                                                    | 1.20.1.2 |
|                                     | 7,87<br>(dd; 6,3; 1,8)       | 5,73<br>(dd; 9,6; 6,3)       | 5,91<br>(dd; 9,6; 1,8)       | 1,45 (s)                | 3,6 (m)           | 1,07 (d; 6,1)            | —        | —                                                                                    |          |
| <i>rac-6g/rac-7g</i>                | 7,7 (m)                      | —                            | 6,2 (m)                      | 2,10 (s)                | 5,0 (m)           | 1,25 (d; 6,4)            | 8,05 (s) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ ;<br>2,08 (d; 1,6)                                         | 1.26.1.2 |
| <i>rac-6h/rac-7h</i>                | 7,74 (d; 1,7)                | —                            | 6,20<br>(dd; 1,7; 1,5)       | 2,10 (s)                | 3,8 (m)           | 1,19 (d; 6,2)            | —        | $\text{CH}_3\text{-SO}_2$ ; 3,16 (s)<br>$\text{CH}_3\text{-C(4)}$ ;<br>2,08 (d; 1,5) | 1.26.1.2 |
| <i>rac-6i/rac-7i<sup>c)</sup></i>   | 7,5 (m)                      | —                            | 6,2 (m)                      | 2,09 (s)                | 5,0 (m)           | 1,26 (d; 6,3)            | 8,05 (s) | $\text{CH}_3\text{-SO}_2$ ; 3,16 (s)                                                 | 1.21.1.2 |
| <i>rac-6j/rac-7j<sup>b)c)</sup></i> | 8,02 (s)                     | —                            | 6,17 (s)                     | 2,10 (s)                | 3,8 (m)           | 1,19 (d; 6,2)            | —        | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ ; 1,97 (s)                                                 | 1.21.1.2 |
| <i>rac-6k/rac-7k<sup>c)</sup></i>   | 8,07 (dd; 5,3; 2,8)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 5,0 (m)           | 1,25 (d; 6,3)            | 8,05 (s) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ ; 1,97 (s)                                                 | 1.22.1.2 |
| <i>rac-6l/rac-7l<sup>b)c)</sup></i> | 8,07 (dd; 5,3; 2,8)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,2)            | —        | —                                                                                    | 1.22.1.3 |
| <i>rac-6m/rac-7m</i>                | 6,98<br>(ddd; 9,7; 5,6; 1,9) | 6,31 (ddd;<br>9,7; 5,6; 0,9) | 6,25 (ddd;<br>9,7; 1,9; 0,7) | 2,09 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,2)            | —        | H-C(2); 6,17<br>(d; 9,7; 0,8)                                                        | 1.8.1    |
| <i>rac-6n/rac-7n<sup>c)</sup></i>   | 8,07 (dd; 5,2; 2,9)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 5,02 (sext.; 6,3) | 1,26 (d; 6,3)            | 8,05 (s) | —                                                                                    | 1.23.1.2 |
| <i>rac-6o/rac-7o<sup>b)c)</sup></i> | 8,07 (dd; 5,1; 2,9)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,19 (d; 6,1)            | —        | —                                                                                    | 1.23.1.2 |
| <i>rac-6p/rac-7p<sup>b)c)</sup></i> | 8,07 (dd; 5,3; 2,8)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,1)            | —        | —                                                                                    | 1.24.1   |
| <i>rac-6q/rac-7q<sup>b)c)</sup></i> | 8,07 (dd; 5,3; 2,7)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,2)            | —        | —                                                                                    | 1.25.1   |
| <i>rac-6r/rac-7r<sup>b)c)</sup></i> | 8,08 (dd; 5,2; 2,4)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,2)            | —        | —                                                                                    | 1.28.1   |
| <i>rac-6s/rac-7s<sup>b)c)</sup></i> | 8,07 (dd; 5,2; 2,4)          | —                            | 6,5 (m)                      | 2,00 (s)                | 3,8 (m)           | 1,18 (d; 6,2)            | —        | —                                                                                    | 1.29.1   |

<sup>a)</sup> Die Protonen der Seitenkette an C(1') bis C-(C-O) erscheinen zwischen 1,1 und 1,9 als m.

<sup>b)</sup> OH-Proton überlagert von Methylen-H; verschwindet bei H/D-Austausch.

<sup>c)</sup> Protonen des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: m-H u. p-H: 7,5 (m); o-H: 8,0 (m).

Tab. 18. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ 67 in CDCl<sub>3</sub>. Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] und Multiplizität.

| Dienon                                       | C(1)          | C(2)          | C(3)          | C(4)          | C(5)          | C(6)         | CH <sub>3</sub> COO | CH <sub>3</sub> COO | C–O          | CH <sub>3</sub> –C–O       | H–CO–O        | C–C–O        | C(1')        | Weitere C-Atome <sup>a)</sup>       | Exper.   |
|----------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------------|---------------------|--------------|----------------------------|---------------|--------------|--------------|-------------------------------------|----------|
| <i>rac</i> -6a/ <i>rac</i> -7a               | 198,51<br>(s) | 126,22<br>(d) | 140,16<br>(d) | 122,29<br>(d) | 141,08<br>(d) | 81,05<br>(s) | 19,88<br>(q)        | 168,92<br>(s)       | 67,03<br>(d) | 22,89<br>(q)               | –             | 38,72<br>(t) | 37,73<br>(t) | –                                   | 1.6.1    |
| <i>rac</i> -6b/ <i>rac</i> -7b               | 198,80<br>(s) | 126,23<br>(d) | 144,64<br>(d) | 130,90<br>(s) | 135,27<br>(s) | 80,73<br>(s) | 20,42<br>(q)        | 169,28<br>(s)       | 67,93<br>(d) | 23,39<br>(q)               | –             | 39,22<br>(t) | 38,53<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(4):<br>20,84 (q) | 1.7.1    |
| <i>rac</i> -6c/ <i>rac</i> -7c               | 199,37<br>(s) | 134,59<br>(s) | 136,56<br>(d) | 122,90<br>(d) | 138,56<br>(d) | 81,41<br>(s) | 20,51<br>(q)        | 169,45<br>(s)       | 70,99<br>(d) | 19,64<br>(q)               | 160,82<br>(d) | 35,75<br>(t) | 38,54<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(2):<br>15,17 (q) | 1.13.1.2 |
| <i>rac</i> -6d/ <i>rac</i> -7d               | 199,64<br>(s) | 134,76<br>(s) | 136,81<br>(d) | 122,87<br>(d) | 138,76<br>(d) | 81,61<br>(s) | 20,67<br>(q)        | 169,69<br>(s)       | 68,20<br>(d) | 23,61<br>(q)               | –             | 39,23<br>(t) | 39,15<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(2):<br>15,33 (q) | 1.13.1.3 |
| <i>rac</i> -6e/ <i>rac</i> -7e <sup>b)</sup> | 191,27<br>(s) | 139,85<br>(d) | 145,64<br>(d) | 121,21<br>(d) | 148,96<br>(d) | 82,43<br>(s) | 20,08<br>(q)        | 169,42<br>(s)       | 71,01<br>(d) | 19,96<br>(q)               | 160,90<br>(d) | 35,74<br>(t) | 37,86<br>(t) | –                                   | 1.20.1.2 |
| <i>rac</i> -6f/ <i>rac</i> -7f <sup>b)</sup> | 191,22<br>(s) | 139,81<br>(d) | 145,61<br>(d) | 121,17<br>(d) | 148,93<br>(d) | 82,44<br>(s) | 20,09<br>(q)        | 169,39<br>(s)       | 68,07<br>(d) | 23,49<br>(q)               | –             | 39,25<br>(t) | 37,88<br>(t) | –                                   | 1.20.1.2 |
| <i>rac</i> -6g/ <i>rac</i> -7g <sup>c)</sup> | 192,18<br>(s) | 135,38<br>(d) | 141,87<br>(s) | 129,87<br>(s) | 149,48<br>(d) | 81,51<br>(s) | 20,17<br>(q)        | 169,63<br>(s)       | 70,88<br>(d) | 19,85<br>(q)               | 160,77<br>(d) | 35,61<br>(t) | 38,09<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(4):<br>20,70 (q) | 1.26.1.2 |
| <i>rac</i> -6h/ <i>rac</i> -7h <sup>c)</sup> | 192,25<br>(s) | 135,54<br>(d) | 141,95<br>(s) | 129,94<br>(s) | 149,53<br>(d) | 81,64<br>(s) | 20,26<br>(q)        | 169,73<br>(s)       | 68,01<br>(d) | 23,41<br>(q)               | –             | 39,21<br>(t) | 38,18<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(4):<br>20,76 (q) | 1.26.1.2 |
| <i>rac</i> -6i/ <i>rac</i> -7i <sup>b)</sup> | 190,91<br>(s) | 139,55<br>(d) | 142,42<br>(s) | 129,60<br>(s) | 149,36<br>(d) | 81,42<br>(s) | 20,45<br>(q)        | 168,85<br>(s)       | 70,62<br>(d) | 19,78<br>(q)               | 160,55<br>(d) | 35,42<br>(t) | 37,87<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(4):<br>19,66 (q) | 1.21.1.2 |
| <i>rac</i> -6j/ <i>rac</i> -7j <sup>b)</sup> | 191,09<br>(s) | 139,70<br>(d) | 142,53<br>(s) | 129,80<br>(s) | 149,49<br>(d) | 81,64<br>(s) | 20,02<br>(q)        | 169,11<br>(s)       | 67,84<br>(d) | 23,36<br>(q)               | –             | 39,15<br>(t) | 38,10<br>(t) | CH <sub>3</sub> –C(4):<br>20,70 (q) | 1.21.1.2 |
| <i>rac</i> -6k/ <i>rac</i> -7k <sup>b)</sup> | 191,16<br>(s) | 139,87<br>(d) | 145,60<br>(d) | 121,13<br>(d) | 148,91<br>(d) | 82,42<br>(s) | 20,03<br>(q)        | 169,30<br>(s)       | 70,99<br>(d) | 19,92<br>(q)               | 160,79<br>(d) | 35,61<br>(t) | 37,85<br>(t) | –                                   | 1.22.1.2 |
| <i>rac</i> -6l/ <i>rac</i> -7l <sup>b)</sup> | 191,23<br>(s) | 139,75<br>(d) | 145,62<br>(d) | 121,16<br>(d) | 148,94<br>(d) | 82,44<br>(s) | 20,09<br>(q)        | 169,39<br>(s)       | 68,07<br>(d) | –                          | –             | 39,28<br>(t) | 37,89<br>(t) | –                                   | 1.22.1.3 |
| <i>rac</i> -6m/ <i>rac</i> -7m               | 199,00<br>(s) | 126,82<br>(d) | 140,41<br>(d) | 122,69<br>(d) | 141,48<br>(d) | 81,54<br>(s) | 20,42<br>(q)        | 169,53<br>(s)       | 68,06<br>(d) | 23,42<br>(q)               | –             | 39,26<br>(t) | 38,24<br>(t) | –                                   | 1.8.1    |
| <i>rac</i> -6n/ <i>rac</i> -7n <sup>b)</sup> | 191,15<br>(s) | 139,68<br>(d) | 145,60<br>(d) | 121,07<br>(d) | 148,90<br>(d) | 82,29<br>(s) | 19,94<br>(q)        | 169,23<br>(s)       | 70,89<br>(d) | 19,83<br>(q) <sup>b)</sup> | 160,74<br>(d) | 35,61<br>(t) | 37,73<br>(t) | –                                   | 1.23.1.2 |
| <i>rac</i> -6o/ <i>rac</i> -7o <sup>b)</sup> | 191,22<br>(s) | 139,75<br>(d) | 145,60<br>(d) | 121,13<br>(d) | 148,93<br>(d) | 82,40<br>(s) | 20,05<br>(q)        | 169,36<br>(s)       | 68,03<br>(d) | 23,43<br>(q)               | –             | 39,25<br>(t) | 37,85<br>(t) | –                                   | 1.23.1.2 |
| <i>rac</i> -6p/ <i>rac</i> -7p <sup>b)</sup> | 191,25<br>(s) | 139,83<br>(d) | 145,62<br>(d) | 121,17<br>(d) | 148,96<br>(d) | 82,47<br>(s) | 20,10<br>(q)        | 169,41<br>(s)       | 68,12<br>(d) | 23,49<br>(q)               | –             | 39,33<br>(t) | 37,92<br>(t) | –                                   | 1.24.1   |
| <i>rac</i> -6q/ <i>rac</i> -7q <sup>b)</sup> | 191,15<br>(s) | 139,58<br>(d) | 145,62<br>(d) | 121,03<br>(d) | 148,88<br>(d) | 82,25<br>(s) | 19,90<br>(q)        | 169,23<br>(s)       | 67,75<br>(d) | 23,26<br>(q)               | –             | 39,11<br>(t) | 37,69<br>(t) | –                                   | 1.25.1   |
| <i>rac</i> -6r/ <i>rac</i> -7r               | 191,26<br>(s) | 139,82<br>(d) | 145,60<br>(d) | 121,17<br>(d) | 149,00<br>(d) | 82,50<br>(s) | 20,12<br>(q)        | 169,40<br>(s)       | 68,17<br>(d) | 23,48<br>(q)               | –             | 39,36<br>(t) | 37,94<br>(t) | –                                   | 1.28.1   |
| <i>rac</i> -6s/ <i>rac</i> -7s               | 191,24<br>(s) | 139,80<br>(d) | 145,60<br>(d) | 121,20<br>(d) | 149,00<br>(d) | 82,49<br>(s) | 20,10<br>(q)        | 169,40<br>(s)       | 68,20<br>(d) | 23,50<br>(q)               | –             | 39,40<br>(t) | 37,95<br>(t) | –                                   | 1.29.1   |

<sup>a)</sup> Die restlichen Methylen-C-Atome erscheinen jeweils als 1 zwischen 21,0 und 33,0.<sup>b)</sup> Die C-Atome des PhSO<sub>2</sub>-Substituenten: C(3) und C(5): 128,6 (d); C(2) und C(6): 133,5 (d); C(1): 137,1 (s).<sup>c)</sup> Das C-Atom des MeSO<sub>2</sub>-Substituenten erscheint als q bei 43,1.<sup>d)</sup> Oder umgekehrt.

Tab. 19. UV-Absorption der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ 6/7 in diversen Lösungsmitteln,  $\lambda_{\max}$  [nm] (e).

| Dienon | <i>rac</i> -6a/<br><i>rac</i> -7a | <i>rac</i> -6b/<br><i>rac</i> -7b | <i>rac</i> -6c/<br><i>rac</i> -7c | <i>rac</i> -6d/<br><i>rac</i> -7d | <i>rac</i> -6e/ <i>rac</i> -7e | <i>rac</i> -6f/ <i>rac</i> -7f | <i>rac</i> -6g/<br><i>rac</i> -7g | <i>rac</i> -6h/<br><i>rac</i> -7h | <i>rac</i> -6i/ <i>rac</i> -7i | <i>rac</i> -6j/ <i>rac</i> -7j |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Hexan  | 295<br>(4150)                     | 303<br>(3170)                     | 302<br>(4740)                     | 302<br>(4930)                     | 304<br>(7030)                  | 305<br>(6840)                  | 311<br>(4760)                     | 311<br>(4900)                     | 312<br>(6340)                  | 313.5<br>(6080)                |
| MeOH   | 300<br>(3950)                     | 309<br>(2960)                     | 307<br>(4300)                     | 307<br>(4090)                     | 310<br>(6730)                  | 310<br>(6750)                  | 316.5<br>(4590)                   | 316.5<br>(4830)                   | 318<br>(5760)                  | 319.5<br>(5700)                |
| TTFE   | 303<br>(3860)                     | 311.5<br>(2810)                   | 309<br>(4040)                     | 310<br>(3850)                     | 311<br>(6530)                  | 311<br>(6370)                  | 317.5<br>(4470)                   | 317.5<br>(4640)                   | 321<br>(5500)                  | 321<br>(5320)                  |
| Exper. | 1.6.1                             | 1.7.1                             | 1.13.1.2                          | 1.13.1.3                          | 1.20.1.2                       | 1.20.1.2                       | 1.26.1.2                          | 1.26.1.2                          | 1.21.1.2                       | 1.21.1.2                       |

| Dienon | <i>rac</i> -6k/ <i>rac</i> -7k | <i>rac</i> -6l/ <i>rac</i> -7l | <i>rac</i> -6m/ <i>rac</i> -7m | <i>rac</i> -6n/ <i>rac</i> -7n | <i>rac</i> -6o/ <i>rac</i> -7o | <i>rac</i> -6p/ <i>rac</i> -7p | <i>rac</i> -6q/ <i>rac</i> -7q |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Hexan  | 304<br>(7220)                  | 305<br>(7190)                  | 294<br>(4270)                  | 304<br>(7220)                  | 305<br>(7060)                  | 304<br>(7130)                  | 304<br>(7150)                  |
| MeOH   | 310<br>(6880)                  | 310<br>(7020)                  | 300<br>(4040)                  | 310<br>(6890)                  | 310<br>(6780)                  | 309<br>(6850)                  | 310<br>(6700)                  |
| TTFE   | 311<br>(6600)                  | 311<br>(6630)                  | 303<br>(3890)                  | 310.5<br>(6520)                | 311<br>(6490)                  | 311<br>(6570)                  | 311<br>(6530)                  |
| Exper. | 1.22.1.2                       | 1.22.1.3                       | 1.8.1                          | 1.23.1.2                       | 1.23.1.2                       | 1.24.1                         | 1.25.1                         |

| Dienone | <i>rac</i> -6r/ <i>rac</i> -7r | <i>rac</i> -6s/ <i>rac</i> -7s |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| Hexan   | 305<br>(7010)                  | 219<br>(9940)                  |
| MeOH    | 309.5<br>(6440)                | 221<br>(10150)                 |
| TTFE    | 310.5<br>(6510)                | 221<br>(10470)                 |
| Exper.  | 1.28.1                         | 1.28.2                         |

Tab. 20.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Lactone vom Typ **8/9** in  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{D}_6$  (kursiv). Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] ohne Multiplizität und Kopplungskonstanten  $J$  [Hz] mit Klammern.

| Lacton                                                | H-C(2)                                | H-C(3)                           | H-C(4)                            | H-C(5)                     | H-C(7)                                | $\text{CH}_3\text{COO}$ | $\text{CH}_3\text{-C}$<br>(-O-CO) | H-C<br>(-O-CO)   | Weitere<br>H-Atome <sup>a)</sup>                      | Exper.   |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------|----------|
| <i>rac</i> - <b>8a</b><br>(= <i>rac</i> - <b>9a</b> ) | 3,0 u. 3,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 5,61<br>( <i>dt</i> ; 9,9)       | 6,28 ( <i>dd</i> ;<br>11,5; 10,5) | 6,16<br>( <i>d</i> ; 11,8) | 2,5 ( <i>m</i> )                      | 2,17 ( <i>s</i> )       | 1,22 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 4,9 ( <i>m</i> ) |                                                       | 1,6,2    |
| <i>rac</i> - <b>8b</b><br>(= <i>rac</i> - <b>9b</b> ) | 3,0 u. 3,2<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 5,5 ( <i>m</i> )                 | –                                 | 5,5 ( <i>m</i> )           | 2,3 ( <i>m</i> )                      | 2,14 ( <i>s</i> )       | 1,21 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 5,0 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ :<br>1,86 ( <i>s</i> )      | 1,7,2,1  |
| <i>rac</i> - <b>8c</b><br>(= <i>rac</i> - <b>9c</b> ) | 3,1 ( <i>m</i> )                      | 5,62<br>( <i>dt</i> ; 9,2; 8,2)  | 6,22<br>( <i>wt</i> ; 10,0)       | 6,15<br>( <i>d</i> ; 11,8) | 2,4 ( <i>m</i> )                      | 2,16 ( <i>s</i> )       | 1,22 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 5,0 ( <i>m</i> ) |                                                       | 1,8,2    |
| <i>rac</i> - <b>8d</b>                                | 3,4 ( <i>m</i> )                      | 5,26<br>( <i>t</i> ; 10,5)       | 6,0<br>( <i>dd</i> ; 11,7)        | 6,38<br>( <i>d</i> ; 11,7) | 2,4 ( <i>m</i> )                      | 1,68 ( <i>s</i> )       | 1,05 ( <i>d</i> ; 6,7)            | 4,9 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,19 ( <i>d</i> ; 7)   | 1,13,2,1 |
| <i>rac</i> - <b>9d</b>                                | 3,4 ( <i>m</i> )                      | 5,30<br>( <i>t</i> ; 9,9)        | 6,10<br>( <i>dd</i> ; 11,7)       | 6,28<br>( <i>d</i> ; 11,7) | 2,5 ( <i>m</i> )                      | 1,66 ( <i>s</i> )       | 1,05 ( <i>d</i> ; 6,4)            | 5,0 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(2)}$ :<br>1,18 ( <i>d</i> ; 7)   | 1,13,2,1 |
| <i>rac</i> - <b>8e<sup>b)</sup></b>                   | 4,90<br>( <i>d</i> ; 10,7)            | 5,44 ( <i>dt</i> ;<br>10,7; 1,1) | 6,50 ( <i>t</i> ;<br>10,8; 10,7)  | 5,98<br>( <i>d</i> ; 10,8) | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,16 ( <i>s</i> )       | 1,14 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 4,9 ( <i>m</i> ) |                                                       | 1,20,2,1 |
|                                                       | 5,11<br>( <i>d</i> ; 10,7)            | 5,49<br>( <i>t</i> ; 10,7)       | 6,08<br>( <i>t</i> ; 10,6)        | 6,21<br>( <i>d</i> ; 10,7) | 2,2 ( <i>m</i> )                      | 1,60 ( <i>s</i> )       | 0,95 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 4,9 ( <i>m</i> ) |                                                       |          |
| <i>rac</i> - <b>9e<sup>b)</sup></b>                   | 4,84<br>( <i>d</i> ; 10,1)            | 5,75 ( <i>t</i> ;<br>10,3; 10,5) | 6,46<br>( <i>t</i> ; 11,3)        | 5,85<br>( <i>d</i> ; 11,7) | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> ) | 2,13 ( <i>s</i> )       | 1,25 ( <i>d</i> ; 6,4)            | 5,0 ( <i>m</i> ) |                                                       | 1,20,2,1 |
|                                                       | 5,09<br>( <i>d</i> ; 9,9)             | 5,92 ( <i>t</i> ;<br>10,5; 10,1) | 6,13 ( <i>t</i> ;<br>11,3; 10,5)  | 5,99<br>( <i>d</i> ; 11,6) | 2,3 ( <i>m</i> )                      | 1,59 ( <i>s</i> )       | 1,06 ( <i>d</i> ; 6,4)            | 5,0 ( <i>m</i> ) |                                                       |          |
| <i>rac</i> - <b>8f<sup>c)</sup></b>                   | 4,86<br>( <i>d</i> ; 10,3)            | 5,67<br>( <i>wt</i> ; 10,3)      | –                                 | 5,86 ( <i>s</i> )          | 2,2 ( <i>m</i> )                      | 2,16 ( <i>s</i> )       | 1,30 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 5,1 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ :<br>2,02 ( <i>s</i> )      | 1,26,2,1 |
| <i>rac</i> - <b>9f<sup>d)</sup></b>                   | 5,00<br>( <i>d</i> ; 10,8)            | 5,69<br>( <i>wt</i> ; 10,8)      | –                                 | 5,60 ( <i>s</i> )          | 2,3 ( <i>m</i> )                      | 2,15 ( <i>s</i> )       | 1,31 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 5,1 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ :<br>1,99 ( <i>s</i> )      | 1,26,2,1 |
|                                                       | 4,97<br>( <i>d</i> ; 10,5)            | 5,55 ( <i>dt</i> ;<br>10,5; 1,6) | –                                 | 5,40 ( <i>s</i> )          | 2,2 ( <i>m</i> )                      | 2,16 ( <i>s</i> )       | 1,08 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 5,0 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ :<br>1,91 ( <i>s</i> )      | 1,21,2,1 |
| <i>rac</i> - <b>8g<sup>b)</sup></b>                   | 5,34<br>( <i>d</i> ; 10,4)            | 5,87<br>( <i>wt</i> ; 10,4)      | –                                 | 5,76 ( <i>s</i> )          | 2,2 ( <i>m</i> )                      | 1,65 ( <i>s</i> )       | 0,98 ( <i>d</i> ; 6,3)            | 5,0 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ :<br>1,63 ( <i>d</i> ; 0,8) | 1,22,2,1 |
| <i>rac</i> - <b>9g<sup>b)</sup></b>                   | 4,98<br>( <i>d</i> ; 11,0)            | 5,69 ( <i>dt</i> ;<br>11,0; 1,4) | –                                 | 5,16 ( <i>s</i> )          | 2,1 ( <i>m</i> )                      | 2,13 ( <i>s</i> )       | 1,29 ( <i>d</i> ; 6,4)            | 5,1 ( <i>m</i> ) | $\text{CH}_3\text{-C(4)}$ :<br>1,89 ( <i>s</i> )      |          |

|                           |                            |                                  |                             |                                  |                                                     |                   |                                        |                                 |          |
|---------------------------|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------|---------------------------------|----------|
| <i>rac-8h<sup>b</sup></i> | 4,90<br>( <i>d</i> ; 10,5) | 5,43 ( <i>dt</i> ;<br>10,7; 0,9) | 6,48<br>( <i>t</i> ; 11,0)  | 5,97 ( <i>dd</i> ;<br>11,2; 0,8) | 2,3 u. 2,6<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,16 ( <i>s</i> ) | 1,14 ( <i>d</i> ; 6,4)                 | 4,97<br>( <i>dt</i> ; 6,4; 4,8) | 1.22.2.1 |
| <i>rac-9h<sup>b</sup></i> | 4,83<br>( <i>d</i> ; 10,8) | 5,79 ( <i>dd</i> ;<br>11,5; 0,8) | 6,41<br>( <i>t</i> ; 11,3)  | 5,79 ( <i>dd</i> ;<br>11,5; 0,8) | 2,2 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,09 ( <i>s</i> ) | 1,21 ( <i>d</i> ; 6,3)                 | 4,99<br>( <i>sext.</i> ; 6,2)   | 1.23.2.1 |
| <i>rac-8i<sup>b</sup></i> | 4,91<br>( <i>d</i> ; 10,4) | 5,39 ( <i>dt</i> ;<br>10,9; 0,7) | 6,48<br>( <i>t</i> ; 11,2)  | 6,02<br>( <i>d</i> ; 11,7)       | 2,3 u. 2,6<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,16 ( <i>s</i> ) | 1,14 ( <i>d</i> ; 6,3)                 | 5,01<br>( <i>sext.</i> ; 6,5)   | 1.23.2.1 |
| <i>rac-9i<sup>b</sup></i> | 4,88<br>( <i>d</i> ; 10,4) | 5,61<br>( <i>t</i> ; 11,0)       | 6,44<br>( <i>t</i> ; 11,4)  | 5,84<br>( <i>d</i> ; 12,0)       | 2,2 u. 2,6<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,13 ( <i>s</i> ) | 1,27<br>( <i>d</i> ; 6,3)              | 5,0 ( <i>m</i> )                | 1.24.2.1 |
| <i>rac-8j<sup>b</sup></i> | 4,87<br>( <i>d</i> ; 10,8) | 5,38<br>( <i>t</i> ; 10,9)       | 6,46<br>( <i>t</i> ; 11,3)  | 5,95<br>( <i>d</i> ; 11,9)       | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,13 ( <i>s</i> ) | 1,12<br>( <i>d</i> ; 6,3)              | 4,93<br>( <i>sext.</i> ; 6,2)   | 1.24.2.1 |
| <i>rac-9j<sup>b</sup></i> | 4,86<br>( <i>d</i> ; 10,9) | 5,58<br>( <i>t</i> ; 10,9)       | 6,45<br>( <i>t</i> ; 11,5)  | 5,75<br>( <i>d</i> ; 11,9)       | 2,2 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,11 ( <i>s</i> ) | 1,26<br>( <i>d</i> ; 6,3)              | 5,03<br>( <i>sext.</i> ; 6,3)   | 1.25.2.1 |
| <i>rac-8k<sup>b</sup></i> | 4,91<br>( <i>d</i> ; 10,4) | 5,39<br>( <i>t</i> ; 10,8)       | 6,47<br>( <i>t</i> ; 11,5)  | 6,00<br>( <i>d</i> ; 12,4)       | 2,3 u. 2,6<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,16 ( <i>s</i> ) | 1,16 ( <i>d</i> ; 6,4)                 | 5,0 ( <i>m</i> )                | 1.25.2.1 |
| <i>rac-9k<sup>b</sup></i> | 4,88<br>( <i>d</i> ; 10,7) | 5,54<br>( <i>t</i> ; 10,8)       | 6,45<br>( <i>t</i> ; 11,5)  | 5,75<br>( <i>d</i> ; 12,1)       | 2,2 u. 2,55<br>( <i>m</i> u. <i>dt</i> ;<br>1,5; 8) | 2,13 ( <i>s</i> ) | 1,29 ( <i>d</i> ; 6,3)                 | 5,0 ( <i>m</i> )                | 1.28.2   |
| <i>rac-8l<sup>b</sup></i> | 4,90<br>( <i>d</i> ; 10,2) | 5,43<br>( <i>wt</i> ; 10,0)      | 6,45<br>( <i>wt</i> ; 10,9) | 5,95<br>( <i>d</i> ; 11,0)       | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,16 ( <i>s</i> ) | 1,17 ( <i>d</i> ; 6,3)                 | 4,9 ( <i>m</i> )                | 1.28.2   |
| <i>rac-9l<sup>b</sup></i> | 4,88<br>( <i>d</i> ; 10,5) | 5,56<br>( <i>wt</i> ; 10,6)      | 6,43<br>( <i>wt</i> ; 11,8) | 5,75<br>( <i>d</i> ; 11,2)       | 2,3 u. 2,4<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,13 ( <i>s</i> ) | 1,28 ( <i>d</i> ; 6,3)                 | 4,9 ( <i>m</i> )                | 1.29.2   |
| <i>rac-8m<sup>b</sup></i> | 4,90<br>( <i>d</i> ; 10,3) | 5,50<br>( <i>wt</i> ; 10,5)      | 6,46<br>( <i>wt</i> ; 11,3) | 5,93<br>( <i>d</i> ; 12,0)       | 2,3 u. 2,5<br>( <i>m</i> ; <i>m</i> )               | 2,16 ( <i>s</i> ) | 1,17 <sup>c</sup><br>( <i>d</i> ; 6,2) | 5,0 ( <i>m</i> )                | 1.29.2   |
| <i>rac-9m<sup>b</sup></i> | 4,90<br>( <i>d</i> ; 10,7) | 5,50<br>( <i>wt</i> ; 11,2)      | 6,45<br>( <i>wt</i> ; 11,7) | 5,75<br>( <i>d</i> ; 11,5)       | 2,35 ( <i>m</i> )                                   | 2,14 ( <i>s</i> ) | 1,3 ( <i>d</i> ; 6,3)                  | 5,0 ( <i>m</i> )                |          |

<sup>a</sup>) Die Protonen an C(8) bis C-(C-O-CO) erscheinen zwischen 1,0–1,7 als *m*.

<sup>b</sup>) Protonen als PhSO<sub>2</sub>-Substituenten: *m*-H: 7,5 (*wt*); *p*-H: 7,7 (*m*); *o*-H: 7,9 (*wt*).

<sup>c</sup>) CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>: 3,00 (*s*).

<sup>d</sup>) CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>: 3,10 (*s*).

<sup>e</sup>) Durch *m* von H-C(8) bis H-C(C-O-CO) teilweise verdeckt.

Tab. 21.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Lactone vom Typ 8/9 in  $\text{CDCl}_3$ , Chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm] und Multiplizität.

| Lacton                              | C(1)       | C(2)                    | C(3)                     | C(4)                     | C(5)       | C(6)       | $\text{CH}_3\text{COO}$ | $\text{CH}_3\text{COO}$ | C–O       | $\text{CH}_3\text{–C–O–C–O}$ | Weitere<br>C-Atome <sup>a)</sup> | Exper.   |
|-------------------------------------|------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|-----------|------------------------------|----------------------------------|----------|
| <b>rac-8a</b><br>(= <i>rac-9a</i> ) | 170,54 (s) | 34,80 (t) <sup>b)</sup> | 125,36 (d) <sup>c)</sup> | 123,37 (d) <sup>c)</sup> | 114,18 (d) | 152,15 (s) | 20,86 (q)               | 169,14 (s)              | 71,63 (d) | 20,32 (q)                    | 36,20 (t) <sup>b)</sup>          | 1.6.2    |
| <b>rac-8b</b><br>(= <i>rac-9b</i> ) | 171,34 (s) | 34,78 (t) <sup>b)</sup> | 120,85 (d)               | 131,89 (s)               | 116,56 (d) | 149,81 (s) | 20,58 (q)               | 168,87 (s)              | 70,11 (d) | 20,43 (q)                    | 34,57 (t) <sup>b)</sup>          | 1.7.2.1  |
| <b>rac-8c</b><br>(= <i>rac-9c</i> ) | 170,68 (s) | 35,98 (t) <sup>b)</sup> | 124,72 (d) <sup>c)</sup> | 123,26 (d) <sup>c)</sup> | 114,49 (d) | 152,25 (s) | 20,98 (q)               | 169,35 (s)              | 70,87 (d) | 20,49 (q)                    | 34,76 (t) <sup>b)</sup>          | 1.8.2    |
| <b>rac-8d</b>                       | 173,97 (s) | 38,74 (d)               | 131,33 (d)               | 123,63 (d)               | 114,85 (d) | 152,19 (s) | 20,95 (q)               | 169,24 (s)              | 71,95 (d) | 20,78 (q)                    | 36,90 (t)                        | 1.13.2.1 |
| <b>rac-8e<sup>d)</sup></b>          | 168,68 (s) | 69,38 (d)               | 117,98 (d)               | 131,17 (d)               | 113,13 (d) | 155,72 (s) | 20,96 (q)               | 164,59 (s)              | 74,28 (d) | 20,59 (q)                    | 35,90 (t)                        | 1.20.2.1 |
| <b>rac-9e<sup>e)</sup></b>          | 168,94 (s) | 70,35 (d)               | 117,80 (d)               | 129,26 (d)               | 113,22 (d) | 155,13 (s) | 20,96 (q)               | 163,07 (s)              | 73,87 (d) | 19,82 (q)                    | 35,38 (t)                        | 1.20.2.1 |
| <b>rac-8g<sup>d)</sup></b>          | 168,91 (s) | 69,94 (d)               | 116,31 (d)               | 141,04 (s)               | 115,99 (d) | 150,81 (s) | 20,71 (q)               | 164,53 (s)              | 73,65 (d) | 20,15 (q)                    | 34,30 (t)                        | 1.21.2.1 |
| <b>rac-8h<sup>d)</sup></b>          | 168,66 (s) | 69,43 (d)               | 117,57 (d)               | 131,06 (d)               | 112,71 (d) | 156,53 (s) | 20,98 (q)               | 164,67 (s)              | 73,39 (d) | 19,74 (q)                    | 35,07 (t)                        | 1.22.2.1 |
| <b>rac-9h<sup>e)</sup></b>          | 168,79 (s) | 70,51 (d)               | 117,19 (d)               | 129,75 (d)               | 112,58 (d) | 155,89 (s) | 20,89 (q)               | 162,94 (s)              | 73,68 (d) | 19,92 (q)                    | 35,35 (t)                        | 1.22.2.1 |
| <b>rac-8i<sup>b)</sup></b>          | 168,66 (s) | 69,58 (d)               | 117,25 (d)               | 131,07 (d)               | 113,55 (d) | 155,91 (s) | 21,01 (q)               | 164,88 (s)              | 73,17 (d) | 20,34 (q)                    | 35,94 (t)                        | 1.23.2.1 |
| <b>rac-9i<sup>e)</sup></b>          | 168,73 (s) | 70,98 (d)               | 116,69 (d)               | 130,33 (d)               | 113,28 (d) | 155,69 (s) | 20,97 (q)               | 163,01 (s)              | 73,19 (d) | 20,11 (q)                    | 35,57 (t)                        | 1.23.2.1 |
| <b>rac-8j<sup>b)</sup></b>          | 168,54 (s) | 69,41 (d)               | 116,98 (d)               | 130,81 (d)               | 112,84 (d) | 156,27 (s) | 20,97 (q)               | 164,74 (s)              | 73,58 (d) | 20,09 (q)                    | 35,31 (t)                        | 1.24.2.1 |
| <b>rac-9j<sup>e)</sup></b>          | 168,63 (s) | 71,06 (d)               | 116,57 (d)               | 130,27 (d)               | 112,62 (d) | 156,04 (s) | 20,94 (q)               | 163,03 (s)              | 73,72 (d) | 20,21 (q)                    | 35,75 (t)                        | 1.24.2.1 |
| <b>rac-8k<sup>d)</sup></b>          | 168,61 (s) | 69,48 (d)               | 116,98 (d)               | 130,75 (d)               | 113,08 (d) | 156,26 (s) | 21,00 (q)               | 164,84 (s)              | 73,21 (d) | 20,10 (q)                    | 35,70 (t)                        | 1.25.2.1 |
| <b>rac-9k<sup>e)</sup></b>          | 168,68 (s) | 71,28 (d)               | 116,41 (d)               | 130,38 (d)               | 112,61 (d) | 156,33 (s) | 20,98 (q)               | 163,08 (s)              | 73,64 (d) | 20,04 (q)                    | 35,59 (t)                        | 1.25.2.1 |
| <b>rac-8l</b>                       | 168,80 (s) | 69,62 (d)               | 117,03 (d)               | 130,68 (d)               | 112,81 (d) | 156,34 (s) | 21,06 (q)               | 164,64 (s)              | 73,80 (d) | 19,83 (q)                    | 35,65 (t)                        | 1.28.2   |
| <b>rac-9l<sup>e)</sup></b>          | 168,82 (s) | 71,28 (d)               | 116,55 (d)               | 130,51 (d)               | 112,33 (d) | 156,40 (s) | 21,01 (q)               | 163,20 (s)              | 74,35 (d) | 19,75 (q)                    | 35,50 (t)                        | 1.28.2   |
| <b>rac-8m<sup>d)</sup></b>          | 168,90 (s) | 69,70 (d)               | 117,10 (d)               | 130,64 (d)               | 112,80 (d) | 156,30 (s) | 21,12 (q)               | 164,55 (s)              | 74,00 (d) | 19,70 (q)                    | 35,71 (t)                        | 1.29.2   |
| <b>rac-9m<sup>e)</sup></b>          | 168,90 (s) | 71,00 (d)               | 116,74 (d)               | 130,61 (d)               | 112,52 (d) | 156,32 (s) | 21,05 (q)               | 163,50 (s)              | 74,31 (d) | 19,68 (q)                    | 35,64 (t)                        | 1.29.2   |

a) Die restlichen Methylen-C-Atome erscheinen jeweils als *t* zwischen 23,0 und 30,0.

b) Oder umgekehrt.

c) Oder umgekehrt.

d) C-Atome des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: C(3) u. C(5): 128,8 (d); C(2) u. C(6): 129,8 (d); C(4): 134,2 (d); C(1): 137,0 (s).e) C-Atome des  $\text{PhSO}_2$ -Substituenten: C(3) u. C(5): 129,0 (d); C(2) u. C(6): 129,2 (d); C(4): 134,2 (d); C(1): 137,6 (s).



Tab. 22. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ 14<sup>a,b</sup> in CDCl<sub>3</sub>. Chemische Verschiebung δ [ppm] ohne, Multiplizität und Kopplungskonstanten J [Hz] mit Klammern.

| Dienon          | H-C(3)        | H-C(4)              | H-C(5)              | CH <sub>3</sub> COO | CH <sub>3</sub> -C(6) | H-C-O               | H-C(1') | H-CO-O   | Exper.   |
|-----------------|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------|----------|----------|
| <i>rac</i> -14a | 6,8 (m)       | 6,21 (dd; 9,6; 5,9) | 6,13 (dd; 9,6; 1,6) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,15 (t; 6,6)       | 2,3 (m) | 8,05 (s) | 1,9.1.2  |
| <i>rac</i> -14b | 6,8 (m)       | 6,21 (dd; 9,6; 5,8) | 6,12 (dd; 9,6; 1,8) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,15 (t; 6,6)       | 2,2 (m) | 8,06 (s) | 1,10.1.2 |
| <i>rac</i> -14c | 6,75 (d; 5,8) | 6,21 (dd; 9,6; 5,8) | 6,12 (dd; 9,6; 1,8) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,16 (dt; 6,9; 0,6) | 2,3 (m) | 8,06 (s) | 1,11.1.2 |
| <i>rac</i> -14d | 6,7 (m)       | 6,20 (dd; 9,7; 5,9) | 6,12 (dd; 9,7; 1,7) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,16 (dt; 6,7; 0,7) | 2,3 (m) | 8,06 (s) | 1,12.1.2 |
| <i>rac</i> -14e | 6,7 (m)       | 6,20 (dd; 9,6; 5,9) | 6,12 (dd; 9,6; 1,8) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,16 (dt; 6,8; 0,6) | 2,3 (m) | 8,06 (s) | 1,14.1.2 |
| <i>rac</i> -14f | 6,7 (m)       | 6,20 (dd; 9,7; 5,9) | 6,12 (dd; 9,7; 1,8) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,16 (t; 6,7)       | 2,3 (m) | 8,06 (s) | 1,15.1.2 |
| <i>rac</i> -14g | 6,74 (d; 5,9) | 6,20 (dd; 9,6; 5,9) | 6,12 (dd; 9,6; 1,6) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,16 (t; 6,7)       | 2,3 (m) | 8,06 (s) | 1,16.1.2 |
| <i>rac</i> -14h | 6,74 (d; 5,7) | 6,20 (dd; 9,6; 5,8) | 6,12 (dd; 9,7; 1,3) | 2,08 (s)            | 1,37 (s)              | 4,16 (t; 6,8)       | 2,3 (m) | 8,06 (s) | 1,17.1.2 |

<sup>a</sup>) S. ferner *rac*-40/*rac*-41 in Exper. 1.13.1.2.<sup>b</sup>) Die Protonen an C(2') bis C(n') erscheinen zwischen 1,1 und 1,9 als m.Tab. 23. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ 14<sup>a,b</sup> in CDCl<sub>3</sub>. Chemische Verschiebung δ [ppm].

|                 | C(1)       | C(2)       | C(3)       | C(4)       | C(5)       | C(6)      | CH <sub>3</sub> COO | CH <sub>3</sub> COO | C-O       | HCO-O      | CH <sub>3</sub> -C(6) | Exper.   |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|---------------------|---------------------|-----------|------------|-----------------------|----------|
| <i>rac</i> -14a | 198,55 (s) | 137,91 (s) | 135,85 (d) | 121,70 (d) | 139,78 (d) | 79,02 (s) | 20,40 (q)           | 169,36 (s)          | 63,91 (t) | 161,08 (d) | 23,66 (q)             | 1,9.1.2  |
| <i>rac</i> -14b | 198,52 (s) | 137,94 (s) | 135,75 (d) | 121,65 (d) | 139,68 (d) | 78,98 (s) | 20,30 (q)           | 169,29 (s)          | 63,86 (t) | 161,04 (d) | 23,56 (q)             | 1,10.1.2 |
| <i>rac</i> -14c | 198,53 (s) | 138,09 (s) | 135,68 (d) | 121,67 (d) | 139,65 (d) | 79,04 (s) | 20,36 (q)           | 169,32 (s)          | 63,96 (t) | 161,05 (d) | 23,62 (q)             | 1,11.1.2 |
| <i>rac</i> -14d | 198,62 (s) | 138,20 (s) | 135,74 (d) | 121,76 (d) | 139,73 (d) | 79,11 (s) | 20,40 (q)           | 169,36 (s)          | 64,00 (t) | 161,11 (d) | 23,67 (q)             | 1,12.1.2 |
| <i>rac</i> -14e | 198,64 (s) | 138,25 (s) | 135,72 (d) | 121,76 (d) | 139,71 (d) | 79,16 (s) | 20,46 (q)           | 169,49 (s)          | 64,07 (t) | 161,15 (d) | 23,71 (q)             | 1,14.1.2 |
| <i>rac</i> -14f | 198,71 (s) | 138,26 (s) | 135,77 (d) | 121,80 (d) | 139,72 (d) | 79,17 (s) | 20,48 (q)           | 169,47 (s)          | 64,08 (t) | 161,21 (d) | 23,71 (q)             | 1,15.1.2 |
| <i>rac</i> -14g | 198,54 (s) | 138,24 (s) | 135,63 (d) | 121,72 (d) | 139,65 (d) | 79,11 (s) | 20,40 (q)           | 169,31 (s)          | 64,00 (t) | 161,06 (d) | 23,67 (q)             | 1,16.1.2 |
| <i>rac</i> -14h | 198,64 (s) | 138,28 (s) | 135,70 (d) | 121,77 (d) | 139,70 (d) | 79,16 (s) | 20,47 (q)           | 169,40 (s)          | 64,07 (t) | 161,14 (d) | 23,71 (q)             | 1,17.1.2 |

<sup>a</sup>) S. ferner *rac*-40/*rac*-41 in Exper. 1.13.1.2.<sup>b</sup>) Die restlichen Methylen-C-Atome erscheinen jeweils als t zwischen 25,0 und 30,0.

Tab. 24. UV-Absorption der 2,4-Cyclohexadienone vom Typ 14 in diversen Lösungsmitteln.

| Dienon | <i>rac</i> -14a | <i>rac</i> -14b | <i>rac</i> -14c | <i>rac</i> -14d | <i>rac</i> -14e | <i>rac</i> -14f | <i>rac</i> -14g | <i>rac</i> -14h |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Hexan  | 302 (5480)      | 301 (5510)      | 301 (5400)      | 301 (5560)      | 301 (5260)      | 301 (5590)      | 301 (5630)      | 301 (5650)      |
| MeOH   | 306 (5040)      | 306 (5060)      | 306 (5050)      | 306 (5120)      | 306 (4810)      | 306 (5120)      | 306 (5190)      | 306 (5120)      |
| TFE    | 307 (4620)      | 308 (4800)      | 308 (4720)      | 308 (4800)      | 309 (4440)      | 309 (4810)      | 308 (4850)      | 308 (4840)      |
| Exper. | 1,9.1.2         | 1,10.1.2        | 1,11.1.2        | 1,12.1.2        | 1,14.1.2        | 1,15.1.2        | 1,16.1.2        | 1,17.1.2        |

Die Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Qu 15/22-1), vom *Bundesministerium für Wirtschaft* (Projekt AIF Nr. 6845), vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Hoechst AG* gefördert. Herrn Prof. D. Rehm verdanken wir gründliche computerunterstützte Literaturrecherchen. Die Damen U. May, E. Müller und G. Stracke haben die UV-Spektren gemessen sowie sämtliche Analysen und Trennungen durch HPLC besorgt. Wir bedanken uns bei den genannten Institutionen für die grosszügige Unterstützung und bei den erwähnten Damen und Herren für ihre wirkungsvolle Kooperation.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U.-M. Billhardt, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1985.
- [2] H. Jakob, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1985.
- [3] G. Fischer, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1983.
- [4] J. Glenneberg, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1987.
- [5] P. Nagler, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, 1985.
- [6] V. Autze, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1984.
- [7] N. Heim, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1984.
- [8] M. Wacker, Univ. Frankfurt am Main: a) Diplomarbeit, 1985; b) Dissertation, in Vorbereitung.
- [9] T. Schwalbe, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1985.
- [10] Y. Kurth, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1987.
- [11] G. Quinkert, G. Fischer, U.-M. Billhardt, J. Glenneberg, U. Hertz, G. Dürner, E. F. Paulus, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 430, *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 440.
- [12] G. Quinkert, 'Organic Synthesis: An Interdisciplinary Challenge', Eds. J. Streith, H. Prinzbach und G. Schill, Blackwell Scientific Publ., Oxford, 1985.
- [13] G. Quinkert, E. Kleiner, B.-J. Freitag, J. Glenneberg, U.-M. Billhardt, F. Cech, K. R. Schmieder, C. Schudok, H.-C. Steinmetzer, J. W. Bats, G. Zimmermann, G. Dürner, D. Rehm, E. F. Paulus, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 469.
- [14] M. L. Bender, R. J. Bergeron, M. Komiyama, 'The Bioorganic Chemistry of Enzymatic Catalysis', Wiley, New York, 1984, S. 130.
- [15] E. J. Corey, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5614.
- [16] W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1547.
- [17] a) E. Hecker, R. Latrell, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 652; b) *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 662, 48.
- [18] F. Takacs, *Monatsh. Chem.* **1964**, 95, 961.
- [19] P. Eckes, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt am Main, 1987, in Vorbereitung.
- [20] F. Wessely, F. Sinwell, *Monatsh. Chem.* **1950**, 81, 1055.
- [21] L. Ruzicka, *Chem. Ind. (London)* **1935**, 54, 2.
- [22] a) C. Galli, G. Illuminati, L. Mandolini, P. Tamborra, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2591; b) G. Illuminati, L. Mandolini, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 95.
- [23] D. F. DeTar, N. P. Luthra, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4505.
- [24] C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.
- [25] K. Ziegler, in 'Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)', Ed. E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band 4/2.
- [26] E. Zbiral, F. Wessely, J. Jörg, *Monatsh. Chem.* **1961**, 92, 654.
- [27] a) R. Criegee, in 'Oxidation in Organic Chemistry', Ed. K. B. Wiberg 1965, Part A; b) G. M. Rubottom in 'Oxidation in Organic Chemistry', Ed. W. S. Trahanovsky, Academic Press, New York, Part D, 1982; c) G. W. Rotermund, in 'Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl)', Ed. E. Müller, Thieme Verlag, Stuttgart, 1975, Band IV/1b, S. 204.
- [28] F. Wessely, E. Zbiral, H.-J. Sturm, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 2840.
- [29] R. C. Ronald, M. R. Winkle, *Tetrahedron* **1983**, 39, 2031.
- [30] a) H. W. Gschwend, H. R. Rodriguez, *Org. React.* **1979**, 26, 1; b) C. A. Townsend, L. M. Bloom, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3923; c) M. Braun, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1985**, 33, 21.
- [31] a) B. W. Cook, R. G. J. Miller, P. F. Todd, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 421; b) G. Voss, H. Gerlach, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1466; c) G. Voss, H. Gerlach, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 2294.
- [32] S. Omura, Ed., 'Macrolide Antibiotics', Academic Press, Orlando, 1984.

- [33] a) S. Huneck, K. Schreiber, W. Steglich, *Tetrahedron* **1973**, 29, 3687; b) G. Quinkert, N. Heim, J. W. Bats, H. Oschkinat, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 985; *ibid. Int. Ed.* **1985**, 24, 987.
- [34] a) K. H. Michel, M. O. Chaney, N. D. Jones, M. M. Hoehn, R. Nagarajan, *J. Antibiot.* **1974**, 27, 57; b) K. H. Michel, P. V. Demarco, R. Nagarajan, *ibid.* **1977**, 30, 571; c) K. Tasuta, A. Nakagawa, S. Maniwa, M. Kinoshita, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 1479.
- [35] G. Quinkert, N. Heim, J. Glenneberg, U.-M. Billhardt, V. Autze, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 363; *ibid. Int. Ed.* **1987**, 26, 362.
- [36] J. Glenneberg, N. Heim, unveröffentlicht.
- [37] a) R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 381; b) A. Bax, 'Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids', Delft University Press, Delft, 1982.
- [38] R. F. Nystrom, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2548.
- [39] E. Adler, S. Brasen, H. Miyake, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 2055.
- [40] N. Heim, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main, in Vorbereitung.
- [41] G. M. Sheldrick, An Integrated System for Resolving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Univ. Göttingen, 1983.
- [42] a) A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 50, 368; b) G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 760.
- [43] G. Schroeter, DRP Nr. 562827 v. 21.12.1928, Ausg. 29.10.1932.
- [44] J. P. Yardley, H. Fletcher, *Synthesis* **1975**, 244.
- [45] A. K. Yagoub, G. M. Iskander, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 1043.
- [46] N. N. Joshi, V. R. Mamdapur, M. S. Chadna, *Tetrahedron* **1984**, 40, 3285.
- [47] a) E. F. Degering, L. G. Boatright, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5137; b) F. Camps, J. M. Casamor, J. Coll, A. Guerero, M. Riba, *Org. Prep. Proc. Int.* **1983**, 15, 63.
- [48] M. Horiike, M. Tanouchi, C. Hirano, *Agric. Biol. Chem.* **1978**, 42, 1963.
- [49] H. Christensen, *Synth. Commun.* **1975**, 5, 65.
- [50] K. A. Dominguez, I. C. Lopez, R. Franco, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1925.
- [51] M. Miyashita, A. Yoshikoshi, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3772.
- [52] a) J. H. Babler, B. J. Invergo, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3723; b) O. L. Chapman, K. C. Mattes, R. S. Sheridan, J. A. Klun, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4878; c) D. Michelot, *Synthesis* **1983**, 130; d) G. Maurer, A. Grieder, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1155.
- [53] A. Butenandt, E. Hecker, M. Hopp, W. Koch, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, 658, 39.
- [54] E. Logemann, K. Rissler, G. Schill, H. Fritz, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2245.
- [55] M. Lettré, A. Jahn, *Chem. Ber.* **1952**, 85, 346.
- [56] F. M. L. Pattison, J. B. Stothers, R. G. Woolford, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2255.
- [57] S. J. Bailey, E. J. Thomas, S. M. Vather, J. Wallis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1983**, 851.
- [58] G. Schill, K. Murjahn, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 3587.
- [59] M. Horiike, M. Tanouchi, C. Hirano, *Agric. Biol. Chem.* **1980**, 49, 257.
- [60] S.-K. Kang, W.-S. Kin, B.-H. Moon, *Synthesis* **1985**, 1161.
- [61] Y. Manabe, J. Minamikowa, J. Otsubo, Y. Tamaki, *Agric. Biol. Chem.* **1985**, 49, 1205.
- [62] B. M. Trost, J. H. Rigby, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1667.
- [63] a) D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4979; b) D. H. R. Barton, Y. Herve, P. Portier, J. Thierry, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1298.
- [64] S. S. Nigam, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3320.
- [65] E. Shaw, J. Bonstein, K. Losee, W. A. Lott, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4362.
- [66] F. B. La Forge, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 3040.
- [67] A. I. Meyers, S. Schwartzmann, G. L. Olson, H.-C. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2417.
- [68] H. Gerlach, K. Oertle, A. Thalmann, *Helv. Chim. Acta* **1976**, 59, 755.
- [69] a) K. Omura, A. K. Sharma, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 957; b) A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *ibid.* **1978**, 43, 2480.
- [70] a) E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 866; b) *ibid.* **1965**, 87, 1345.