

Radikalische Cyclisierung von Dienen, II<sup>1)</sup>

## Zur Regio- und Stereoselektivität der radikalischen Cyclopentan-Synthese aus Dienen über Alkenylquecksilbersalze

Klaus Weinges\* und Wolfgang Sipos

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 270

Eingegangen am 14. August 1987

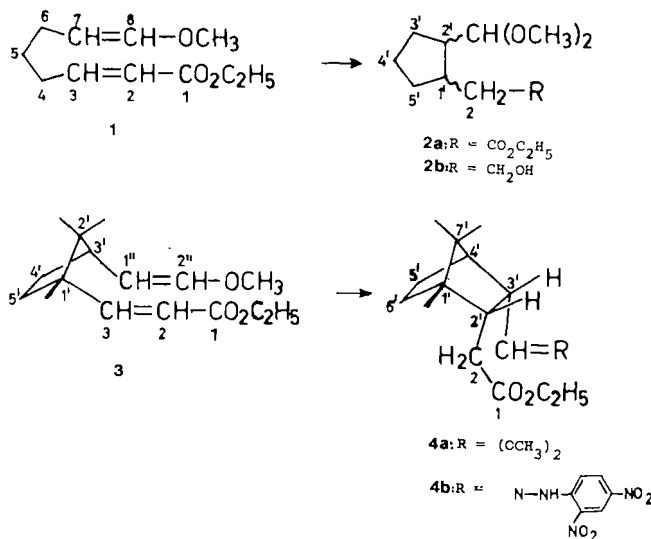
Bei der Umsetzung von 8-Methoxy-2,7-octadiensäure-ethylester (1) mit Quecksilber(II)-acetat in Gegenwart von Calciumoxid und Methanol und anschließender NaBH<sub>4</sub>-Reduktion wird regio- und stereoselektiv in 90% Ausbeute ein Gemisch von *cis*- und *trans*-[2-(Dimethoxymethyl)cyclopentyl]essigsäure-ethylester (*cis*-2a und *trans*-2a) erhalten. Unter analogen Reaktionsbedingungen entsteht aus (1*S*,3'*S*)-3-[3-(2-Methoxyethenyl)-1,2,2-trimethylcyclopentyl]propensäure-ethylester (3) regio- und stereoselektiv in 70% Ausbeute nur (1*S*,2'*S*,3'*R*,4'*R*)-[3-(Dimethoxymethyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]essigsäure-ethylester (4a). Damit ist sichergestellt, daß die radikalische Cyclisierung von optisch aktiven Derivaten von 1 unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht nur regio- und stereoselektiv, sondern auch mit hoher Stereoselektivität verläuft.

Cyclopentanoide, die auch als Quinane bezeichnet werden, sind als Naturstoffe und Syntheseprodukte von großem Interesse<sup>2)</sup>. Daher ist es nicht verwunderlich, daß heute eine Vielzahl unterschiedlicher Synthesen von carbocyclischen Fünfringen bekannt ist<sup>3)</sup>. Seit 1981 werden auch radikalische Cyclisierungen<sup>4)</sup> ausgeführt, bei denen ein Radikal mit einer Doppel- oder Dreifachbindung in einer intramolekularen Kettenreaktion reagiert. Als Ausgangsverbindungen werden Alkene und Alkine verwendet, die in geeigneter Position eine radikalbildende Gruppe (C-Halogen, C-S(Se)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C-NO<sub>2</sub>) besitzen. Die Cyclisierung wird mit 2,2'-Azobis(isobutyronitril) als Kettenstarter und komplexen Zinnhydriden als H-Überträger ausgeführt. Eine zweite Methode zur radikalischen Cyclisierung ist die Umsetzung von Alkenylquecksilbersalzen mit komplexen Borhydriden. Diese Reaktionen haben den Vorteil, daß sie bei Raumtemperatur und in kurzen Reaktionszeiten ablaufen, wobei außerdem noch das entstandene Quecksilber problemlos abgetrennt werden kann. Die Alkenylquecksilbersalze lassen sich durch elektrophile Solvomercurierung aus Dienen herstellen, deren Doppelbindungen unterschiedliche Reaktivität zeigen<sup>1,5,6)</sup>. Ein einfaches Dien, das eine elektronenreiche und elektronenarme Doppelbindung aufweist, ist 8-Methoxy-2,7-octadiensäure-ethylester (1). Wird 1 mit Quecksilber(II)-acetat in Gegenwart von Calciumoxid und Methanol umgesetzt, und wird ohne Isolierung der entstandenen Organoquecksilberverbindung mit NaBH<sub>4</sub> reduziert, so erhält man in 90% Ausbeute ein 4:1-Gemisch des *cis*- und *trans*-[2-(Dimethoxymethyl)cyclopentyl]essigsäure-ethylesters (*cis*- und

Radical Type Cyclisation of Dienes, II<sup>1)</sup> -  
The Regio- and Stereoselectivity of Radical Cyclopentane Synthesis from Dienes via Alkenylmercury Salts

When ethyl 8-methoxy-2,7-octadienoate (1) is treated with mercury(II) acetate in the presence of calcium oxide and methanol followed by reduction with NaBH<sub>4</sub>, a mixture of ethyl *cis*- and *trans*-[2-(dimethoxymethyl)cyclopentyl]acetate (*cis*-2 and *trans*-2) is obtained regioselectively in 90% yield. Under analogous conditions ethyl (1*S*,2'*S*,3'*R*,4'*R*)-[3-(dimethoxymethyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]acetate (4a) is obtained exclusively in a regio- and stereoselective manner from ethyl (1*S*,3'*S*)-3-[3-(2-methoxyethenyl)-1,2,2-trimethylcyclopentyl]propenoate (3) in 70% yield. This proves radical type cyclisations of optically active derivatives of 1 to proceed not only regioselectively but also with high stereoselectivity.

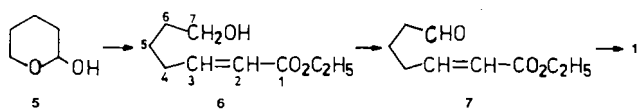
*trans*-2a)<sup>1)</sup>. Damit ist bewiesen, daß die Reaktion regio- und stereoselektiv verläuft. Um den Einfluß von konfigurativen und konformativen Effekten auf die Stereoselektivität der Reaktion zu untersuchen, haben wir jetzt (1*S*,3'*S*)-3-[3-(2-Methoxyethenyl)-1,2,2-trimethylcyclopentyl]propensäure-ethylester (3) analog 1 umgesetzt und stereoselektiv nur (1*S*,2'*S*,3'*R*,4'*R*)-[3-(Dimethoxymethyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]essigsäure-ethylester (4a) in 70% Ausbeute erhalten, bei dem die Seitenketten in *endo/endo*-Stellung stehen. Mit diesen Ergebnissen ist bewiesen, daß der radikalische Cyclopentan-Ringschluß von optisch aktiven, substituierten



Dienen über Alkenylquecksilbersalze regio- und stereoselektiv abläuft.

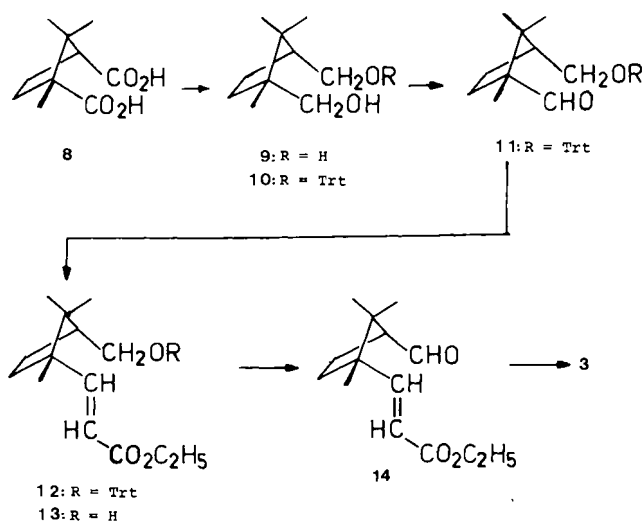
Die Diene **1** und **3** lassen sich auf einfachem Weg in guten Ausbeuten herstellen. Die Synthese von **1** (Schema 1) aus käuflichem 2-Hydroxytetrahydropyran (**5**) wurde schon von uns mitgeteilt<sup>1)</sup> und wird im experimentellen Teil beschrieben.

Schema 1



Als Ausgangsverbindung zur Synthese von **3** (Schema 2) wird die käufliche (+)-Camphersäure (**8**) verwendet. **8** wird mit  $\text{LiAlH}_4$  zu dem Diol **9** reduziert und dieses mit der äquimolaren Menge Triphenylmethylchlorid zu dem monotrietylierten Produkt **10** umgesetzt, das in ca. 70prozentiger Ausbeute entsteht. Aus **10** wird mit Pyridiniumchlorochromat der Aldehyd **11** hergestellt und in einer Wittig-Horner-Reaktion mit [(Ethoxycarbonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester (1'S,3'S,2E)-3-[1,2,2-Trimethyl-3-(triphenylmethoxymethyl)cyclopentyl]propensäure-ethylester (**12**) erhalten. Saure Spaltung des Tritylethers **12** führt zu **13**. Oxidation des primären Alkohols **13** zum Aldehyd **14** und eine Wittig-Reaktion mit (Methoxymethylen)triphenylphosphoran ergibt das optisch aktive Dien **3**.

Schema 2



Bei der radikalischen Cyclisierung von **1** entstehen die beiden geometrischen Isomere *cis*-**2a** und *trans*-**2a**, die sich säulenchromatographisch nicht trennen ließen. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte zwar das Verhältnis 4:1 ermittelt, aber zunächst keine Zuordnung getroffen werden, da wir keine <sup>1</sup>H-NMR-Daten von vergleichbaren Verbindungen in der Literatur fanden. Entacetalisiert man das Gemisch mit *p*-Toluolsulfonsäure in Aceton, so erhält man den freien Aldehyd, der innerhalb kurzer Zeit epimerisiert. Nach erneuter Acetalisierung ließ sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen, daß das zuvor in geringerer Konzentration vorhandene Isomere nun als Hauptprodukt vorliegt. Dies läßt vermuten,

daß *cis*-**2a** im Überschuß vorliegt und durch die Epimerisierung das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomere *trans*-**2a** entsteht. Nach  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion der Gemische erhält man die isomeren Alkohole *cis*-**2b** und *trans*-**2b**, die sich nun ohne Schwierigkeiten säulenchromatographisch trennen lassen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der reinen Isomeren *cis*-**2b** und *trans*-**2b** erlaubten keine eindeutige Aussage. Erst durch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnte eine Zuordnung getroffen werden. Roberts et al.<sup>7)</sup> haben festgestellt, daß die chemischen Verschiebungen der C-Atome 1 und 2 bei *cis*-1,2-disubstituierten Cyclopentanen um ca. 2–5 ppm gegenüber denen der *trans*-Isomeren nach hohem Feld verschoben sind. Wir fanden für das Hauptprodukt der Cyclisierung für C-1'  $\delta = 32.9$  und für C-2'  $\delta = 44.4$ , während für das Hauptprodukt nach der Epimerisierung für C-1'  $\delta = 38.4$  und für C-2'  $\delta = 47.2$  ermittelt wurde. Hieraus ergibt sich, daß bei der Cyclisierung das *cis*-Isomere *cis*-**2a** und nach der Epimerisierung des freien Aldehyds das *trans*-Isomere *trans*-**2a** im Überschuß vorliegt.

Bei der Herstellung von **3** kann keine Epimerisierung auf der Stufe des Aldehyds **14** eingetreten sein, da sonst der Ringschluß zu **4a** nicht möglich gewesen wäre. Damit liegen in **4a** an C-1' und C-4' die gleichen (1'S,4'R)-Konfigurationen vor, wie in (1R,3S)-(+)-Camphersäure (**8**) (Prioritätsregeln verändern die R,S-Notation). Da die Position von 4'-H durch die absolute Konfiguration an C-4' eindeutig festliegt, sollte es möglich sein, durch die Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$  und  $J_{3,4}$  die Stellung der Protonen 2'-H und 3'-H zu ermitteln. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4a** in [*D*<sub>6</sub>]Benzol erscheinen die Signale von 2'-, 3'- und 4'-H einzeln, während in  $\text{CDCl}_3$  diese Protonen als komplexe Multipletts auftreten. Durch Doppelresonanzexperimente konnte eine Zuordnung getroffen werden. Die Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  wurden zu 5.0 und  $J_{2,3}$  zu 10.0 Hz bestimmt. Für das kristalline Dinitrophenylhydrazon **4b** von **4a** wurde  $J_{3,4} = 4.5$  und  $J_{2,3} = 11.0$  Hz ermittelt. Nach Modellbetrachtungen von **4a** bzw. **4b** ergibt sich für 3'-H<sub>endo</sub> zu 4'-H ein Winkel von ca. 90° und für 3'-H<sub>exo</sub> ca. 60°. Da Kopplungskonstanten von Protonen mit 90°-Winkel < 1 Hz sind und mit 60°-Winkel einen Wert von 4–5 Hz haben, muß 3'-H in **4a** und **4b** die *exo*-Stellung einnehmen. Die großen Kopplungskonstanten  $J_{2,3} = 10.0$  Hz für **4a** und 11.0 Hz für **4b** zeigen, daß 2'-H und 3'-H in *cis*-Stellung stehen. Bei *trans*-ständigen Protonen werden Kopplungskonstanten < 6 Hz beobachtet<sup>8)</sup>. Mit dem Nachweis der *exo*-Stellung der Protonen 2'-H und 3'-H besitzt C-2' (S)- und C-3' (R)-Konfiguration, so daß bei der Cyclisierung nur (1'S,2'S,3'R,4'R)-[3-(Dimethoxymethyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]essigsäure-ethylester (**4a**) erhalten wurde.

In der Natur spielen Radikalreaktionen eine wichtige Rolle, wie z.B. bei der Biosynthese der Prostaglandine<sup>9,10)</sup>. Daher ist es nicht auszuschließen, daß auch die Bildung des Cyclopentanringes der Iridoide radikalisch verläuft. Wie wir nämlich zeigen konnten<sup>1)</sup>, läßt sich aus dem in einer biomimetischen Reaktion<sup>11)</sup> gebildeten **2a** sehr leicht das Kohlenstoffgrundgerüst der Iridoide herstellen. Bei geeigneten optisch aktiven Ausgangsverbindungen sollten sich auf diesem Weg auch die Iridoide selbst herstellen lassen.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bestimmung in Kapillaren, nicht korrigiert. — NMR-Spektren: Bruker WH-300, Bruker AC-200, Varian FM-390, Varian CFT-20. — IR-Spektren: Beckman Spektrophotometer IR 4240. — Flashsäulen mit Silica 32–63 der Fa. ICN Biochemicals. —  $R_f$ -Werte: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). Betrachtung unter UV 254 nm, Besprühen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Formalin (9:1) und Entwicklung im Trockenschrank bei 120°C.

(*E*)-7-Hydroxy-2-heptensäure-ethylester (6): Die Vorschrift von Villieras et al.<sup>12)</sup> wird wie folgt abgewandelt: 10.21 g (10 mmol) 2-Hydroxytetrahydropyran (5) werden 12 h mit 34.84 g (10 mmol) [(Ethoxycarbonyl)methylen]triphenylphosphoran in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid auf 90°C erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemp. erreicht hat, gibt man auf 100 ml Eis/Wasser, säuert mit 2 N HCl an und extrahiert viermal mit jeweils 50 ml Essigester. Die organische Phase wird mit Wasser, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen, der Essigester i. Vak. abgedampft und der Rückstand i. Ölpumpenvak. fraktioniert destilliert. Sdp. 90°C/0.4 Torr (Lit.<sup>12)</sup> 87°C/0.25 Torr), Ausb. 10.9 g (63%). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (OH), 1720 (C=O), 1655 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.25 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41–1.72 (m, 4H, 5,6-II), 2.11–2.39 (m, 2H, 4-H), 2.69 (s, 1H, OH), 3.55–3.75 (m, 2H, 7-H), 4.19 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), AB-Teil eines ABX-Systems ( $\delta_A$  = 6.99,  $\delta_B$  = 5.82,  $J_{AB}$  = 15.6,  $J_{AX}$  = 6.6,  $J_{BX}$  = 1.5 Hz, 2H, 2,3-H).

(*E*)-7-Oxo-2-heptensäure-ethylester (7): Die Vorschrift von Itoh et al.<sup>13)</sup> wird wie folgt abgewandelt: Man bereitet eine Suspension von 7.5 g (34.3 mmol) Pyridiniumchlorochromat (PCC) und 7.3 g Kieselgel (50–200 mesh) in 350 ml wasserfreiem Dichlormethan, die 10 min gerührt wird. Eine Lösung von 3.0 g (17.4 mmol) 6 in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan wird auf einmal zugegeben. Es wird bei Raumtemp. 2 h gerührt. Anschließend werden 400 ml wasserfreier Ether zugetropft und die Chromsalze abfiltriert. Um die letzten Spuren von Cr-Salzen zu entfernen, wird die Lösung über eine kurze Florisilsäule gegeben, die mit 150 ml Ether nachgespült wird. Die Lösungsmittel werden i. Vak. abgedampft. Ausb. 2.8 g (96%),  $R_f$  = 0.53 (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1720–1740 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1655 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.55–2.59 (m, 6H, 4,5,6-H), 4.19 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), AB-Teil eines ABX-Systems ( $\delta_A$  = 6.92,  $\delta_B$  = 5.82,  $J_{AB}$  = 15.6,  $J_{AX}$  = 6.6,  $J_{BX}$  = 1.5 Hz, 2H, 2,3-H), 9.80 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H, 7-H). Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten entsprechen denen in Lit.<sup>13)</sup>

(2*E*,7*Z*/*E*)-8-Methoxy-2,7-octadiensäure-ethylester (1): In einem getrockneten mit Stickstoff gespülten 100-ml-Dreihalskolben legt man 1.2 g (7 mmol) 7, gelöst in wasserfreiem THF, vor. Dazu tropft man eine Lösung des Ylids in wasserfreiem THF, die zuvor aus 3.4 g (10 mmol) (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid in 60 ml wasserfreiem THF durch Zugabe von 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butylat unter Stickstoff hergestellt wird. Es wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung werden ca. 75% des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit Ether und Pentan behandelt, wobei Kaliumchlorid und Triphenylphosphinoxid ausfallen. Es wird abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft. Der Rückstand wird über eine Flashsäule mit Petrolether/Essigester (8:2) gereinigt. Man erhält ein farbloses Öl, welches aus den *Z/E*-Isomeren im Verhältnis 1:2 besteht, die nicht weiter getrennt wurden. Ausb. 852 mg (64%),  $R_f$  = 0.74 (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1655 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.28 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46–1.56, 1.92–2.00, 2.04–2.13 u. 2.17–2.25 (4m, 6H, CH<sub>2</sub>), 3.50, 3.57 (2s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.18, 4.19 (2q,  $J$  = 7.5

Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.31 (td,  $J_{6/7}$  = 7.5,  $J_{7/8}$  = 6.2 Hz, 0.33 H, Z-7-H), 4.68 (td,  $J_{6/7}$  = 7.1,  $J_{7/8}$  = 12.8 Hz, 0.66 H, E-7-H), 5.81 (m, 1H, 2-H), 5.90 (td,  $J_{6/8}$  = 1.8,  $J_{7/8}$  = 6.2 Hz, 0.33 H, Z-8-H), 6.29 (td,  $J_{6/8}$  = 1.0,  $J_{7/8}$  = 12.8 Hz, 0.66 H, E-8-H), 6.91–7.02 (m, 1H, 3-H).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15  
Gef. C 66.84 H 8.88

*cis/trans*-Gemisch von 2-(Dimethoxymethyl)cyclopentansäure-ethylester (2a): Zu 300 mg (1.5 mmol) 1, gelöst in 5 ml wasserfreiem Methanol, werden unter Stickstoff nacheinander 480 mg (1.5 mmol) Quecksilberacetat und 42 mg (0.75 mmol) Calciumoxid gegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 58 mg (1.5 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 2 ml wasserfreiem Methanol auf einmal zugegeben. Vorsicht, starkes Schäumen! Das sofort ausfallende Quecksilber wird abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit Wasser, 2 N NaOH, Wasser, NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether (60–70°C)/Essigester (8:2) gereinigt. Farbloses Öl, Ausb. 320 mg (93%),  $R_f$  = 0.64 (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>R). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.19 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29–1.73 (m, 6H, Ring-CH<sub>2</sub>), 2.03–2.13 (m, 1H, 2-H<sub>A</sub>), 2.16–2.24 (m, 1H, 2'-H), 2.36–2.43 (m, 2H, 2-H<sub>B</sub> und 1'-H), 3.22, 3.24 (2s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 4.06 (q,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.13 (d,  $J_{1'-2}$  = 8.4 Hz, 1H, 1''-H). — <sup>13</sup>C-NMR (50.34 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (q, CH<sub>3</sub>), 22.6, 26.1, 31.4 (3t, Ring-CH<sub>2</sub>), 34.8 (t, C-2), 36.9, 43.3 (2d, C-1', 2'), 51.9, 52.8 (2q, OCH<sub>3</sub>), 59.8 (t, OCH<sub>2</sub>), 105.0 (d, C-1''), 173.2 (s, C-1).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63  
Gef. C 62.61 H 9.60

*cis*-2-(2-Hydroxyethyl)cyclopentancarbaldehyd-dimethylacetat (*cis*-2b): Man bereitet eine Suspension von 84 mg (2.2 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 5 ml wasserfreiem THF. Es werden 900 mg (3.9 mmol) Ester 2a, gelöst in 5 ml wasserfreiem THF, zugegeben. Die Suspension wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 10 ml Eis/Wasser zugefügt, und mit 2 N HCl wird auf pH 4 gebracht. Man extrahiert mit Ether und wäscht die Etherphasen mit Wasser, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wieder mit Wasser. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird der Ether i. Vak. entfernt. Zurück bleibt ein Öl, das dünnschichtchromatographisch drei Produkte erkennen läßt. Diese lassen sich mittels einer Flash-Säule und Petrolether/Essigester (8:2) als Elutionsmittel trennen.

Fraktion 1: Octahydrocyclopenta[*c*]pyran-1-ol, Ausb. 61 mg (11%).  $R_f$  = 0.34 (Pentan/Essigester 2:1). — Bei den NMR-Daten wird das Isomere, welches zu 25% vorliegt, zuerst genannt. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3395 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 0.9–2.2 (m, 10H, 4,5,6,7,8,9-H), 3.19 (dt, 3-II<sub>A</sub>) und 3.44 (td, 3-II<sub>A</sub>), 3.81 (dq, 3-H<sub>B</sub>) und 3.81–4.00 (m, 3-H<sub>B</sub>), 4.77 (d, OH) und 4.47 (d, OH), 4.94 (s, 1-H) und 5.00 (s, 1-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.46 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 21.5, 21.8, 27.0, 31.5 und 22.0, 26.3, 26.8, 31.0 (8t, C-4,6,7,8), 37.8, 44.9 und 34.5, 44.3 (4d, C-5,9), 64.1 und 59.2 (2t, C-3), 96.4 und 94.5 (2d, C-1).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92  
Gef. C 67.40 H 10.06

Octahydrocyclopenta[*c*]pyran-1-ol wird als Hauptprodukt (Ausb. 78%) erhalten, wenn bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stark angesäuert wird.

Fraktion 2: *trans*-2b, Ausb. 132 mg (18%), identisch mit dem durch nachstehende Epimerisierung erhaltenen Produkt.

Fraktion 3: *cis*-2b, Ausb. 499 mg (68%),  $R_f$  = 0.19 (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3370 cm<sup>-1</sup> (OH). — <sup>1</sup>H-NMR (300

MHz,  $[D_6]$ Benzol, HD-Austausch):  $\delta = 1.30-1.73$  (m, 8H,  $CH_2$ ), 2.02 ( $m_c$ , 1H, 1'-H), 2.22 ( $m_c$ , 1H, 2'-H), 3.12, 3.13 (2s, 6H,  $OCH_3$ ), 3.35-3.52 (m, 2H,  $CH_2OH$ ), 4.21 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H, 1-H). -  $^{13}C$ -NMR (75.46 MHz,  $[D_6]$ Benzol):  $\delta = 23.1, 26.7, 31.5, 38.1$  (4t, C-3', 4', 5', 2'), 32.9 (d, C-2'), 44.9 (d, C-1'), 52.3, 52.7 (2q,  $OCH_3$ ), 62.3 (t, C-1'), 105.8 (d, C-1).

$C_{10}H_{20}O_3$  (188.3) Ber. C 63.80 H 10.71  
Gef. C 63.80 H 10.71

*trans*-2-(2-Hydroxyethyl)cyclopentancarbaldehyd-dimethylacetal (*trans*-2b): 460 mg (2.0 mmol) 2a werden 4 h in 30 ml wäßrigem Aceton mit 38 mg (0.20 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure gerührt. Die Lösung wird mit 42 mg (0.50 mmol)  $NaHCO_3$ , 5 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lösung und 5 ml Wasser versetzt. Es wird viermal mit je 10 ml Ether extrahiert und die Etherphase mit  $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen. Es wird mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zurück bleiben 360 mg eines farblosen Öls, das durch  $^1H$ -NMR-Kontrolle als Gemisch der beiden freien Aldehyde identifiziert wird (60 MHz,  $CDCl_3$ ;  $\delta = 9.6$  und 9.8). Die Chloroformlösung der Aldehyde wird 20 min mit einer wäßrigen  $Na_2CO_3$ -Lösung bei Raumtemp. gerührt. Man trennt die organische Phase ab, wäscht diese mit Wasser und trocknet sie mit  $Na_2SO_4$ . Abdampfen des Lösungsmittels liefert ein Öl, das sofort mit 5 ml Orthoameisensäure-trimethylester in 10 ml wasserfreiem Methanol durch 3 h Erhitzen unter Rückfluß und saurer Katalyse mit *p*-Toluolsulfonsäure zu 2-(Dimethoxymethyl)cyclopentanessigsäure-methylester umgesetzt wird. Nach Abkühlen gibt man 20 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lösung zu und extrahiert dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man eine Mischung der beiden möglichen Methylester. Ausb. 390 mg (91%).  $R_f = 0.63$  (Pentan/Essigester 2:1). Diese werden sofort mit  $LiAlH_4$  zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.

*Fraktion 1: trans*-2b, farbloses Öl. Ausb. 295 mg (78%) (bezogen auf 2a),  $R_f = 0.24$  (Pentan/Essigester 2:1). - IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3400$   $cm^{-1}$  (OH). -  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $[D_6]$ Benzol, HD-Austausch):  $\delta = 1.05-1.16, 1.36-1.75, 1.82-1.99$  (3m, 10H, Ring-H, 2''-H), 3.05, 3.09 (2s, 6H,  $OCH_3$ ), 3.58 ( $m_c$ , 2H, 1''-H), 3.96 (d,  $J = 7.1$  Hz, 1-H). -  $^{13}C$ -NMR (75.46 MHz,  $[D_6]$ Benzol):  $\delta = 25.2, 28.6, 34.0$  (3t, Ring- $CH_2$ ), 38.4 (d, C-1'), 39.6 (t, C-2''), 47.2 (d, C-2'), 52.2, 54.6 (2q,  $OCH_3$ ), 61.7 (t, C-1''), 108.7 (d, C-1).

$C_{10}H_{20}O_3$  (188.3) Ber. C 63.80 H 10.71  
Gef. C 63.84 H 10.87

*Fraktion 2: cis*-2b, Ausb. 30 mg (8%).

(1*R*,3*S*)-(+)-1,2,2-Trimethyl-1,3-cyclopentandimethanol (9): Die Vorschrift von Plesek et al.<sup>14)</sup> wird wie folgt abgewandelt: Zu einer Suspension von 11.4 g (0.3 mol)  $LiAlH_4$  in 100 ml wasserfreiem THF werden innerhalb 1 h unter starkem Rühren 20 g (0.10 mol) (+)-Camphersäure (8), gelöst in 250 ml wasserfreiem THF, getropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Nach dem Zutropfen erhitzt man unter Rühren weitere 12 h unter Rückfluß. Man kühlt auf 0°C ab, zerstört vorsichtig mit wäßrigem THF überschüssiges  $LiAlH_4$ , gibt dann 150 ml Wasser zu und säuert mit 2 N HCl auf pH 3-4 an. Es wird mit Essigester extrahiert und die organische Phase mit Wasser,  $Na_2CO_3$ -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Man trocknet mit  $Na_2SO_4$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Farblose Nadeln aus Ether, Ausb. 11.4 g (66%), Schmp. 136°C (Lit.<sup>14)</sup> 136.5°C).

(1*R*,3*S*)-(+)-1,2,2-Trimethyl-3-[(triphenylmethoxy)methyl]cyclopentanmethanol (10): 10.7 g (62 mmol) Diol 9, gelöst in 60 ml wasserfreiem Pyridin, werden nacheinander mit 0.50 g (4.0 mmol)

4-(Dimethylamino)pyridin und 17.3 g (62 mmol) im Ölpumpenvak. destilliertem Triphenylmethylchlorid versetzt. Nach 12 h wird auf 200 ml Eis/Wasser gegossen und mit 2 N HCl angesäuert. Man extrahiert die tritylierten Produkte mit Chloroform, wäscht die Chloroformphase mit Wasser,  $NaHCO_3$ -Lösung und wieder mit Wasser. Trocknen mit  $Na_2SO_4$  und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergibt 27.5 g eines amorphen Feststoffes, der aus den beiden mono- und in Spuren aus dem ditriplylierten Produkt und Edukt besteht. Durch Flash-Chromatographie (Petrolether 60-70°C/Essigester 2:1) erhält man 10 rein. Alle anderen Fraktionen werden gesammelt, und die Tritylgruppe wird in Methanol mit *p*-Toluolsulfonsäure abgespalten, um so als Diol wieder trityliert zu werden. Farblose Kristalle aus Petrolether (60-70°C), Ausb. 18.2 g (71%), Schmp. 82°C,  $[\alpha]_{589}^{20} = +6.1$  ( $c = 1$  in Chloroform),  $R_f = 0.53$  (Pentan/Essigester 2:1). - IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3350$   $cm^{-1}$  (OH), 1490, 1460, 1070, 750, 710 (Trt). -  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.55, 0.97, 1.01$  (3s, 9H,  $CH_3$ ), 1.12-1.37, 1.45-1.55, 1.90-2.02 (3m, 4H, 4',5'-H), 2.24 ( $m_c$ , 1H, 3'-H), AB-Teil eines ABX-Systems ( $\delta_A = 3.04, \delta_B = 3.00, J_{AB} = 9, J_{AX} = 6.9, J_{BX} = 7.5$  Hz, 2H,  $CH_2OTrt$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 3.52, \delta_B = 3.40, J_{AB} = 10.8$  Hz, 2H,  $CH_2OH$ ), 7.18-7.45 (m, 15H, Aromaten-H). -  $^{13}C$ -NMR (75.46 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 18.3, 20.5, 24.2$  (3q,  $CH_3$ ), 25.8, 33.7 (2t, C-4',5'), 43.9 (s, C-2'), 48.1 (d, C-3'), 48.7 (s, C-1'), 65.3 (t,  $CH_2OTrt$ ), 69.2 (t, C-1), 86.6 (s,  $OCPh_3$ ), 126.7, 127.6, 128.7, (3d, tert. C-Aromaten), 144.5 (s, quart. C-Aromaten).

$C_{29}H_{34}O_2$  (414.6) Ber. C 84.02 H 8.27  
Gef. C 83.85 H 8.34

(1*R*,3*S*)-1,2,2-Trimethyl-3-[(triphenylmethoxy)methyl]cyclopentancarbaldehyd (11): 3.0 g (17.4 mmol) 10 werden analog der Vorschrift für die Oxidation von 6 umgesetzt. Farblose Kristalle von 11 aus Hexan. Ausb. 2.9 g (98%), Schmp. 164°C,  $[\alpha]_{589}^{20} = +24.4$  ( $c = 1$  in Chloroform),  $R_f = 0.75$  (Pentan/Essigester 2:1). - IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1720$   $cm^{-1}$  (C=O), 1490, 1460, 1070, 750, 710 (Trt). -  $^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.62, 1.05, 1.07$  (3s, 9H,  $CH_3$ ), 1.22-1.49, 1.95-2.09, 2.15-2.39 (3m, 5H, 3',4',5'-H), 2.98-3.11 (m, 2H,  $CH_2OTrt$ ), 7.15-7.45 (m, 15H, Aromaten-H), 9.11 (s, 1H, CHO). -  $^{13}C$ -NMR (75.46 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 18.2, 19.0, 23.8$  (3q,  $CH_3$ ), 25.7, 30.1 (2d, C-4',5'), 45.8 (s, C-2'), 47.6 (d, C-3'), 58.8 (s, C-1'), 64.1 (t,  $CH_2OTrt$ ), 86.6 (s,  $OCPh_3$ ), 126.8, 127.1, 127.7, 128.0, 128.3, 128.6 (6d, tert. C-Aromaten), 144.2 (s, quart. C-Aromaten), 206.6 (s, CHO).

$C_{29}H_{32}O_2$  (412.6) Ber. C 84.43 H 7.82  
Gef. C 84.20 H 7.91

(1'*S*,3'*S*,2*E*)-3-[(1,2,2-Trimethyl-3-[(triphenylmethoxy)methyl]cyclopentyl]propensäure-ethylester (12): 1.57 g (7.0 mmol) [(Ethoxycarbonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester, gelöst in 40 ml wasserfreiem THF, werden mit 0.23 g (7.5 mmol) Natriumhydrid (80% in Weißöl) versetzt und 2 h unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Man gibt 2.9 g (7.0 mmol) 11, gelöst in 20 ml wasserfreiem THF, zu und rührt 12 h bei Raumtemp. 80% des Lösungsmittels werden i. Vak. entfernt, dann wird mit 60 ml Wasser versetzt, mit 2 N HCl auf pH 4 eingestellt und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser,  $NaHCO_3$ -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Trocknen mit  $Na_2SO_4$  und Abdampfen des Ethers i. Vak. ergibt ein farbloses Öl, das direkt weiter umgesetzt wird. Zur Analyse wird 12 mittels Flash-Chromatographie mit Petrolether (60-70°C)/Essigester (8:2) gereinigt. Ausb. 3.1 g (92%),  $R_f = 0.76$  (Pentan/Essigester 2:1). - IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1720$   $cm^{-1}$  (C=O), 1650 (C=C), 1490, 1450, 760, 740, 700 (Trt). -  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.49, 0.81, 0.99$  (3s, 9H,  $CH_3$ ), 1.28 (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $OCH_2CH_3$ ), 1.45-2.41 (m, 5H, 3',4',5'-H), 3.05 (d,  $J = 8$  Hz, 2H,  $CH_2OTrt$ ), 4.16 (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $OCH_2CH_3$ ),

AB-Signal ( $\delta_A = 7.02$ ,  $\delta_B = 5.71$ ,  $J_{AB} = 15.6$  Hz, 2H, 3,2-H), 7.2–7.55 (m, 15H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$  (q,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.6, 22.2, 22.7 (3q,  $\text{CH}_3$ ), 25.7, 34.5 (2t, C-4',5'), 45.7 (s, C-2'), 47.0 (s, C-3'), 51.0 (s, C-1'), 60.0 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 65.3 (t,  $\text{CH}_2\text{OTrt}$ ), 86.7 (s,  $\text{OCPh}_3$ ), 119.1 (d, C-2), 126.8, 127.1, 127.7, 128.7, (4d, tert. C-Aromaten), 144.4 (s, quart. C-Aromaten), 155.4 (d, C-3), 166.9 (s, C-1).

$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{O}_3$  (482.7) Ber. C 82.12 H 7.94  
Gef. C 82.16 H 7.96

(1'S,3'S,2E)-3-[3-(Hydroxymethyl)-1,2,2-trimethylcyclopentyl]-propensäure-ethylester (13): Zu einer Lösung von 3.0 g (6.2 mmol) 12 in 50 ml wäbrigem Methanol gibt man bei Raumtemp. 0.30 g (1.6 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure und läßt 4 h bei Raumtemp. rühren. Danach kontrolliert man dünnschichtchromatographisch, ob die Schutzgruppe vollständig abgespalten ist. Sollte dies nicht der Fall sein, gibt man weitere 0.1 g (0.5 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure zu und rührt 2 h. Zur Aufarbeitung gibt man 50 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zu und schüttelt viermal mit je 50 ml Dichlormethan aus. Die organischen Phasen werden vereinigt und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dampft man das Lösungsmittel ab und trennt den entstandenen Tritelalkohol und Methyltritylether mittels Flash-Chromatographie ab (Petrolether 60–70°C/Essigester 7:3). Farbloses Öl. Ausb. 1.31 g (91%),  $R_f = 0.41$  (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3420$   $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1715 (C=O), 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.67$ , 0.94, 0.98 (3s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.33–1.50 (m, 2H, 4',5'-H), 1.83 (s, 1H, OH), 1.88–2.02 (m, 2H, 4',5'-H), 2.05–2.16 (m, 1H, 3'-H), AB-Teil eines ABX-Systems ( $\delta_A = 3.71$ ,  $\delta_B = 3.49$ ,  $J_{AB} = 7.7$ ,  $J_{AX} = 2.6$ ,  $J_{BX} = 2.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), AB-System ( $\delta_A = 7.0$ ,  $\delta_B = 5.7$ ,  $J_{AB} = 15.9$  Hz, 2H, 3,2-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$ , 19.5, 21.8, 22.4 (4q,  $\text{CH}_3$ ), 25.3, 34.4 (2t, C-4',5'), 45.4 (d, C-3'), 49.1 (s, C-2'), 50.8 (s, C-1'), 59.9 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 64.2 (t,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 119.0 (d, C-2), 155.1 (d, C-3), 166.9 (s, C-1).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (240.3) Ber. C 69.96 H 10.07  
Gef. C 70.05 H 10.16

(1'S,3'S,1'E/Z,2E)-3-[3-(2-Methoxyethenyl)-1,2,2-trimethylcyclopentyl]propensäure-ethylester (3): 1.3 g (5.4 mmol) 13 werden analog der Vorschrift für die Oxidation von 6 umgesetzt. Farbloses Öl von 14. Ausb. 1.2 g (89%),  $R_f = 0.77$  (Pentan/Essigester 2:1). Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Aldehyds wird dieser sofort weiter umgesetzt.

In einem gut getrockneten 100-ml-Dreihalskolben suspendiert man unter Stickstoff 2.4 g (7.0 mmol) (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid in 40 ml wasserfreiem THF. Es wird weiterhin ein kräftiger Stickstoffstrom durchgeleitet und durch Zugabe von 785 mg (7.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat das Ylid freigesetzt. Die Lösung färbt sich dunkelrot. Nach etwa 1 h tropft man 1.2 g (5.0 mmol) 14, gelöst in 20 ml wasserfreiem THF, zu. Die rote Farbe schlägt mit der Zeit zu einem blassen Gelb um. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung werden 75% des Lösungsmittels i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit Ether und Pentan behandelt, wobei Kaliumchlorid und Triphenylphosphinoxid ausfallen. Es wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird über eine Flashsäule mit Petrolether (60–70°C)/Essigester (8:2) getrennt. Man erhält ein farbloses Öl, das aus den *Z/E*-Isomeren (ca. 1:1) besteht, die nicht weiter getrennt wurden. Ausb. 852 mg (64%),  $R_f = 0.74$  (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1720$   $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1645–1670 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.69$ , 0.79, 0.80, 1.01, 1.09 (5s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (t,  $J = 7$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.25–2.49 (m, 5H, 3',4',5'-H), 3.51, 3.52 (2s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.25 (q,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.39–4.71 (m, 1H, 2'-H), AB-System ( $\delta_A = 7.08$ ,  $\delta_B = 5.72$ ,  $J_{AB} = 16$  Hz, 2H, 3,2-

H), 5.89–6.31 (m, 1H, 1''-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 14.3$ , 19.8, 21.1, 21.4, 22.6 (5q,  $\text{CH}_3$ ), 28.2, 28.5, 34.7, 35.0 (4t, C-4',5'), 42.2 (d, C-3'), 45.8, 47.1, 47.8 (3s, C-1',2'), 50.1, 56.1 (2q,  $\text{OCH}_3$ ), 59.7, 60.1 (2t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 103.6, 108.0 (2d, C-2'), 118.8 (d, C-2), 146.9, 147.5 (2d, C-1'), 156.0, 156.2 (2d, C-3), 167.1 (s, C-1).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (266.4) Ber. C 72.14 H 9.84  
Gef. C 72.36 H 9.79

(1'S,2'S,3'R,4'R)-[3-(Dimethoxymethyl)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl]essigsäure-ethylester (4a): 852 mg (3.2 mmol) 3 werden analog der Vorschrift für die Cyclisierung von 1 umgesetzt. Farbloses Öl, Ausb. 690 mg (72%),  $R_f = 0.69$  (Pentan/Essigester 2:1). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1740$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2\text{R}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 0.69$ , 0.74, 0.83, (3s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 1.08 (t,  $J = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.11–1.49 (m, 4H, 5',6'-H), 1.69 (t,  $J_{4'/3'} = 5$ ,  $J_{4'/5'_{\text{exo}}} = 5$  Hz, 1H, 4'-H), AB-Teil eines ABX-Systems ( $\delta_A = 2.48$ ,  $\delta_B = 2.11$ ,  $J_{AB} = 16$ ,  $J_{AX} = 9$ ,  $J_{BX} = 4$  Hz, 2H, 2-H), 2.57 (m,  $J_{3'/2'} = 10$ ,  $J_{3'/1''} = 10$ ,  $J_{3'/4'} = 5$  Hz, 1H, 3'-H), 2.73 (m,  $J_{2'/3'} = 10$ ,  $J_{2'/4'} = 9$ ,  $J_{2'/2B} = 4$  Hz, 1H, 2'-H), 3.07, 3.13 (2s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.95 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.39 (d,  $J_{1'/3'} = 10$  Hz, 1H, 1''-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$ , 14.3, 18.1, 19.1 (4q,  $\text{CH}_3$ ), 21.3, 28.4, 30.8 (3t, C-5',6', C-2), 39.13 (2d, C-2',3'), 47.3 (s, C-7'), 47.6 (d, C-4'), 48.8 (s, C-1'), 50.8, 52.0 (2q,  $\text{OCH}_3$ ), 59.9 (t,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 103.2 (d, C-1'), 173.4 (s, C-1).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$  (298.4) Ber. C 68.42 H 10.13  
Gef. C 68.45 H 10.11

2,4-Dinitrophenylhydrazon 4b von 4a: Gelbe Nadeln aus Ethanol. Schmp. 94°C,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +66.9$  ( $c=1$  in Chloroform),  $R_f = 0.76$  (Pentan/Essigester 2:1). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3290$   $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1725 ( $\text{CO}_2\text{R}$ ), 1330 ( $\text{NO}_2$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 0.64$ , 0.76, 0.82 (3s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.16–1.40 (2m, 4H, 5',6'-H), 1.62 (t,  $J_{4'/3'} = 4.5$  Hz, 1H, 4'-H), AB-Teil eines ABX-Systems ( $\delta_A = 2.20$ ,  $\delta_B = 2.08$ ,  $J_{AB} = 15.9$ ,  $J_{AX} = 10.7$ ,  $J_{BX} = 4.7$  Hz, 2H, 2-H<sub>A</sub> und 2-H<sub>B</sub>), 2.60 (dt,  $J_{2'/3'} = 11.0$ ,  $J_{X_A} = 10.7$ ,  $J_{X_B} = 4.7$  Hz, 1H, 2'-H), 3.19 (m,  $J_{3'/2'} = 11.0$ ,  $J_{3'/1''} = 7.6$ ,  $J_{3'/4'} = 4.5$  Hz, 1H, 3'-H), 3.91 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 7.13 (d,  $J_{1'/3'} = 7.6$  Hz, 1H, HC=N), ABX-System ( $\delta_A = 7.81$ ,  $\delta_B = 7.52$ ,  $\delta_X = 8.83$ ,  $J_{AB} = 9.8$ ,  $J_{AX} = 2.2$ ,  $J_{BX} = 0$  Hz, 3H, Aromaten-H), 10.78 (s, 1H, NH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.46 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta = 14.1$ , 14.2, 18.2, 19.2 (4q,  $\text{CH}_3$ ), 21.6, 28.7, 32.3 (3t, C-5',6',2), 42.6, 43.0 (2d, C-2',3'), 48.7, 48.8 (2s, C-1',7'), 50.6 (d, C-4'), 116.2, 123.3, 123.4, 129.6, 129.6, 144.8 (3d und 3s, Aromaten-C), 153.4 (d, C=N), 172.6 (s, C-1).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$  (432.5) Ber. C 58.32 H 6.53 N 12.96  
Gef. C 58.08 H 6.30 N 13.09

## CAS-Registry-Nummern

(*E,Z*)-1: 110744-14-4 / (*E,E*)-1: 110744-15-5 / (*cis*)-2a: 110744-16-6 / (*trans*)-2a: 110744-17-7 / (*cis*)-2b: 110744-20-2 / (*trans*)-2b: 110744-19-9 / (*cis*)-2b (Aldehyd): 110848-74-3 / (*trans*)-2b (Aldehyd): 110848-75-4 / (*E,Z*)-3: 110744-26-8 / (*E,E*)-3: 110848-76-5 / 4a: 110744-27-9 / 4b: 110744-28-0 / 5: 694-54-2 / 6: 96251-91-1 / 7: 67081-18-9 / 8: 124-83-4 / 9: 68510-42-9 / 10: 110744-21-3 / 11: 110744-22-4 / 12: 110744-23-5 / 13: 110744-24-6 / 14: 110744-25-7 /  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ : 1099-45-2 /  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOMe}$ : 20763-19-3 / (*EtO*)<sub>2</sub>P(O)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et: 867-13-0 / (*MeOCH*)<sub>2</sub>Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup> · Cl<sup>-</sup>: 4009-98-7 / Octahydrocyclopenta[*c*]pyran-1-ol: 110744-18-8

<sup>1</sup>) I. Mitteilung: K. Weinges, W. Sipos, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1152.

<sup>2</sup>) Übersichten: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119** (1984) 1; B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **11** (1982) 141; L. J. El-Naggar, J. L. Beal, *J. Nat. Prod.* **43** (1980) 649; J. M. Bobbit, K.-P. Segebarth in *Cyclopentanoid Terpene Derivatives* (W. I. Taylor, A. R. Battersby, Ed.), Vol. 2, p. 1 Marcel Dekker, Inc. New York 1969.

- <sup>3)</sup> Übersichten: K. Krohn, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **35** (1987) 606 und 700; B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119** (1984); M. Raimaiah, *Synthesis* **1984** 529; P. Weizel, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **31** (1983) 710; B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **11** (1982) 141; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **79** (1979) 41.
- <sup>4)</sup> Übersichten: B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon Press, Oxford 1986; B. Giese *Angew. Chem.* **97** (1985) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 553; M. Braun, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **33** (1985) 298; D. J. Hart, *Science* **223** (1984) 883.
- <sup>5)</sup> Y. Matsuka, M. Kodama, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4081.
- <sup>6)</sup> S. Danishefsky, S. Chackalamannil, B.-J. Uang, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 2231.
- <sup>7)</sup> M. Christl, H. J. Reich, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3463.
- <sup>8)</sup> L. Lacombe, L. Mamlouk, *J. Chem. Res. (M)* **1977** 1401.
- <sup>9)</sup> D. H. Nugteren, R. K. Beerthuis, D. A. van Dorp in *Nobel Symposium 2. Prostaglandins* (S. Bergström, B. Samuelson, Éd.), Almquist & Wiksell, Stockholm 1967, S. 45.
- <sup>10)</sup> B. Samuelsson, E. Granström, M. Hamberg, in *Lit.*<sup>9)</sup>, S. 50.
- <sup>11)</sup> B. Franck, *Angew. Chem.* **91** (1979) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 429.
- <sup>12)</sup> J. Villieras, M. Rambaud, M. Graff, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 53.
- <sup>13)</sup> M. Tokuda, Y. Watanabe, M. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 905.
- <sup>14)</sup> J. Plešek, S. Hermanek, B. Stibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33** (1968) 2336.

[226/87]