

Diastereo- und enantioselective Synthese 1,2-*trans*-substituierter Cycloalkancarbonsäureester und Sulfone durch Michael-initiierte Cyclisierungen via SAMP-/RAMP-Hydrazone^[1,2]

Dieter Enders*, Hermann J. Scherer und Jan Runsink

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen

Eingegangen am 26. März 1993

Key Words: SAMP Hydrazones / RAMP Hydrazones / MIRC reactions / Cycloalkanecarboxyl acid esters / Sulfones

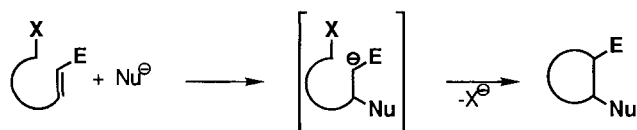
Diastereo- and Enantioselective Synthesis of 1,2-*trans*-substituted Cycloalkanecarboxylates and Sulfones by Michael-Initiated Cyclisation via SAMP / RAMP Hydrazones^[1,2]

An efficient and flexible synthesis of 1,2-*trans*-substituted cycloalkanecarboxylates and sulfones of high diastereo- and enantiomeric purity is described. The key step of the procedure is a Michael-initiated ring closure (MIRC) reaction employing the SAMP/RAMP hydrazone method. Depending on the chain length of the ω -bromo(iodo)enoates **2**, **3** and the type of ketone SAMP-hydrazone **1**, 3-, 5-, 6- and 7-membered cycloalkanecarboxylates **4–7** or cyclopentanesulfones **24** bearing two or

three stereogenic centers are formed with very high asymmetric induction. In the same manner, MIRC reactions with ω -(ethoxycarbonyl)enoate **26** give rise to 3-substituted cyclopentanone-2-carboxylates **27**, but with lower overall chemical yields. The relative and absolute configurations are based on X-ray structure analyses, spectroscopic and mechanistic investigations.

Die Michael-Reaktion ist eine der wichtigsten C,C-Verknüpfungsreaktionen der Organischen Chemie^[3]. Zum Aufbau cyclischer Systeme ist ihre intramolekulare Variante häufig eingesetzt worden^[3b,e]. Durch Tandem-Michael-Reaktionen werden in einem Reaktionsschritt gleich zwei C,C-Bindungen geknüpft. Fängt man das primäre Additionsprodukt einer intermolekularen Michael-Reaktion in einem intramolekularen Tandemschritt ab, so erhält man ebenfalls cyclische Produkte (Schema 1). Dieser Reaktionstyp ist auch unter dem Begriff „MIRC“-Reaktion (Michael-initiated ring closure) bekannt^[4].

Schema 1. MIRC Reaktion

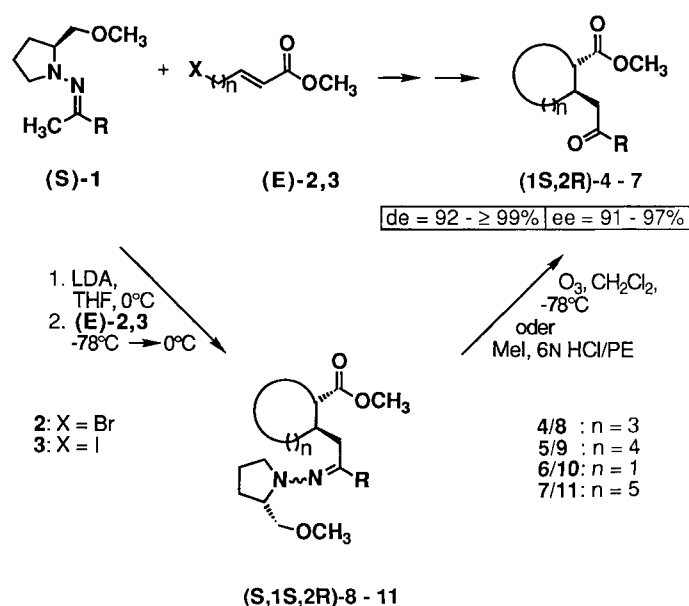


Die asymmetrische MIRC-Reaktion von metallierten SAMP-/RAMP-Hydrazonen, die sich als chirale Michael-Donatoren in der asymmetrischen Synthese bei verschiedenen Varianten bereits bewährt haben^[5], mit ω -funktionalisierten Michael-Akzeptoren haben wir als diastereo- und enantioselective Methode zur Synthese 1,2-*trans*-substituierter Cycloalkancarbonsäureester variabler Ringgröße weiter ausgebaut^[2]. Diese Produkte stellen wichtige Bausteine zur Synthese von Natur- und Wirkstoffen dar^[6].

Die aus den entsprechenden Methylketonen leicht darstellbaren Methylketon-SAMP-Hydrazone **1** werden in Tetrahydrofuran bei 0°C mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) metalliert. Die Lithium-Derivate reagieren bei -78°C mit

den (*E*)- ω -Brom-2-alkensäure-methylestern **2** in einer MIRC-Reaktion zu den Hydrazonen **8–11** der Cycloalkancarbonsäure-methylester (Schema 2), die isoliert werden können. In der Regel wird jedoch eine ozonolytische Spaltung der Rohprodukte direkt angeschlossen, die zu den Ke-

Schema 2. PE = Petrolether



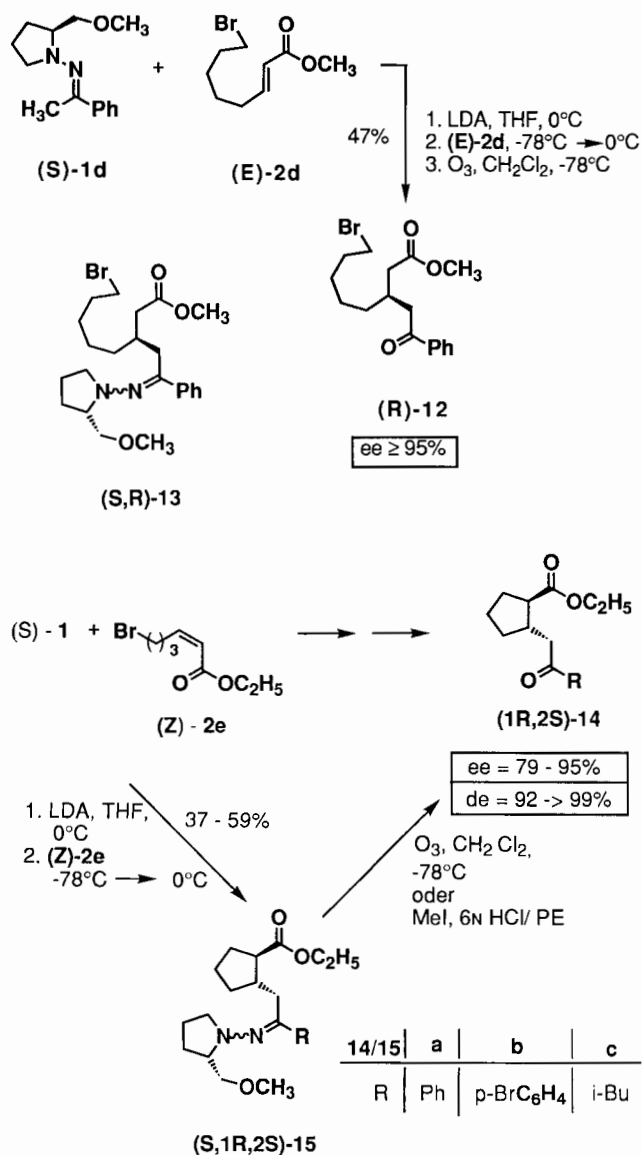
g/9	a	b	c	d	e	f	g
R	Me	n-Bu	i-Bu	Ph	p-BrC ₆ H ₄	2-Naph	CH=CHPh

tonen 4–7 führt. Bei Vorhandensein weiterer oxidationsempfindlicher Funktionalitäten im Molekül kann die Hydrazonspaltung nach der „Salzmethode“^[7] durchgeführt werden, wie es bei den Verbindungen 4g und 5f nötig ist.

Auf diese Weise ist es möglich, 3-, 5-, 6- und 7-gliedrige 1,2-*trans*-disubstituierte Carbocyclen in mäßigen bis sehr guten Gesamtausbeuten nahezu diastereo- und enantiomerenrein (de, ee > 90%) zu synthetisieren, wie die Tabellen 1–4 zeigen. Zu erwähnen ist, daß die Synthese der Cycloheptane des Einsatzes des (*E*)-8-Iod-2-octensäure-methylesters (3d) bedürfen. Die Verwendung des Bromids 2d führt lediglich zu dem einfachen offenkettigen Michael-Additionsprodukt 12 (Schema 3). Weitere Versuche mit den Iodiden 3b und c haben nicht zu signifikanten Ausbeutesteigerungen geführt, so daß alle weiteren Versuche mit Bromiden durchgeführt worden sind.

Bei der Umsetzung (*E*)-konfigurierter Michael-Akzeptoren mit SAMP-Hydrazonen besitzen die isolierten Cycloal-

Schema 3



kancarbonensäureester die absolute Konfiguration (1*S*,2*R*). Dies konnte aufgrund einer Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen am Beispiel des Cyclopentancarbonsäureesters 4f gezeigt werden^[2]. Bei Einsatz der (*Z*)-konfigurierten α,β -ungesättigten Ethylester (*Z*)-2e erhält man erwartungsgemäß über die Hydrazone (*S*,1*R*,2*S*)-15, nach oxidativer Spaltung, die entsprechenden Cyclopentancarbonsäure-ethyl-

Tab. 1. Synthetisierte 1,2-*trans*-substituierte Cyclopentancarbonsäure-methylester 4 (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. [%] ^[a]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{RT}$ (c; CHCl ₃)	de [%]	ee [%]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4a	Me	54	-	+51.1 (2.20)	>99 ^[b]	97.0 ^[b]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4b	n-Bu	43	-	+39.7 (1.87)	>95 ^[c]	95.0 ^[b]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4c	i-Bu	78	-	+47.4 (1.03)	>97 ^[b]	96.3 ^[b]
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)-4c ^[d]	i-Bu	62	-	-47.6 (2.02)	>97 ^[b]	96.7 ^[b]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4d	Ph	77	-	+63.8 (1.76)	>96 ^[c]	>96 ^[e]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4e	p-BrPh	73	46–47	+48.3 (1.12)	>96 ^[c]	>95 ^[e]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-4f	β -Naph	51 ^[f]	48–49	+77.3 (1.03)	>96 ^[c]	>96 ^[e]

^[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf MIRC-Reaktion und Ozonolyse ohne Isolierung des Produkthydrazons 8. — ^[b] Durch Gaschromatographie an einer chiralen stationären β -Cyclodextrin-Phase (permethyliert, in OV1701) bestimmt. — ^[c] Durch ¹³C-NMR bestimmt. — ^[d] Als chirales Auxiliär wurde RAMP verwendet. — ^[e] Durch ¹H-NMR-LIS-Experimente bestimmt. — ^[f] Nach der „Salzmethode“ gespalten.

Tab. 2. Synthetisierte 1,2-*trans*-substituierte Cyclohexancarbonsäure-methylester 5 (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. [%] ^[a,b]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{RT}$ (c; CHCl ₃)	de ^[c] [%]	ee [%]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-5a	Me	58 ^[a]	-	+25.5 (1.29)	>98	96.4 ^[d]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-5b	n-Bu	43 ^[b]	-	+22.4 (0.92)	>97	96.3 ^[d]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-5c	i-Bu	35 ^[b]	-	+17.8 (1.44)	>97	97.1 ^[d]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-5d	Ph	61 ^[a]	57	+26.6 (1.03)	>97	>91 ^[e]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-5e	p-BrPh	61 ^[b]	51	+15.2 (1.40)	>98	>93 ^[e]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-5f	β -Naph	39 ^[a,f]	71–72	+33.0 (1.26)	>96	>92 ^[e]

^[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf MIRC-Reaktion und Spaltung ohne Isolierung des Produkthydrazons 9. — ^[b] Gesamtausbeute mit Isolierung des Hydrazons 9. — ^[c] Durch GC bestimmt. — ^[d] Gaschromatographisch an chiraler stationärer Phase bestimmt (β -Cyclodextrin, permethyliert, in OV 1701). — ^[e] Durch ¹H-NMR-LIS-Experimente bestimmt. — ^[f] Nach der „Salzmethode“ gespalten.

Tab. 3. Synthetisierte 1,2-*trans*-substituierte Cyclopropan-carbonsäure-methylester 6 (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{RT}$ (c; CHCl ₃)	de [%]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-6a	Ph	30	61–62	+79.0 (0.40)	>94
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-6b	p-BrPh	39	55–57	+71.3 (0.79)	>92

ester mit der umgekehrten absoluten Konfiguration (1*R*,2*S*)-**14** (Schema 3). Die ermittelten Diastereomerenüberschüsse betragen 92–99%, die Enantiomerenüberschüsse liegen bei 79–94% (Tab. 5). Dadurch ist eine Alternative zum Auxiliärwechsel, der ebenfalls zum anderen Enantiomeren führt (vgl. **4d**), gegeben.

Tab. 4. Synthetisierte Cycloheptancarbonsäure-methylester **7** (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. ^[a] [%]	Ausb. ^[b] [%]	$[\alpha]_D^{RT}$ (c; CHCl ₃)	de [%]	ee [%]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 7a	Ph	22	29	+9.4 (1.51)	>97	≥95
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 7b	p-BrPh	49	45	+5.3 (1.50)	>95	>96
(<i>R</i>)- 12 ^[c]	Ph	64	47	+0.54 (1.85)	-	≥95

^[a] Die Ausbeuten beziehen sich nur auf die MIRC-Reaktion zu den Hydrazonen **11** und **13**. — ^[b] Gesamtausbeute (MIRC-Reaktion und Ozonolyse). — ^[c] Mit Bromid **2d** synthetisiertes, offenkettiges Michael-Additionsprodukt.

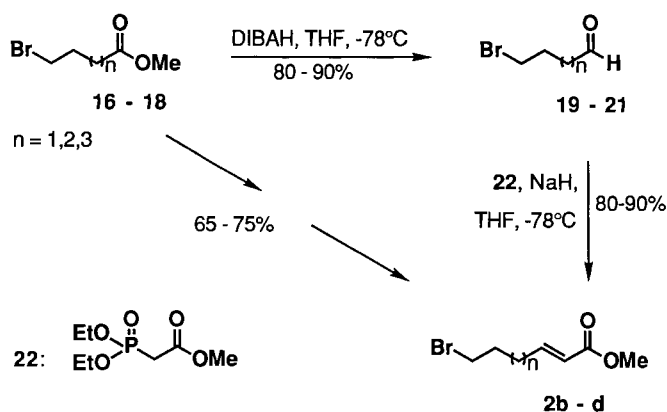
Tab. 5. Synthetisierte 1,2-*trans*-substituierte Cyclopentancarbonsäure-ethylester **14** (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. ^[a] [%]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{RT}$ (c; CHCl ₃)	de ^[b] [%]	ee [%]
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)- 14a ^[c]	Ph	72	-	-43.7 (0.96)	>92	79 ^[d]
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)- 14b ^[c]	p-BrPh	44	55–56	-42.4 (1.24)	>97	94 ^[d]
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>)- 14c ^[c]	i-Bu	30	-	-37.9 (1.00)	>99	87.7 ^[e]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 14c ^[f]	i-Bu	65	-	+46.7 (1.18)	>99	95 ^[e]

^[a] Gesamtausbeuten mit Isolierung der Produkthydrazone **15**. — ^[b] Durch GC bestimmt. — ^[c] Mit Ester (*Z*)-**2e** synthetisiert. — ^[d] Aus den ¹³C-NMR-Spektren der Hydrazone **15** ermittelt. — ^[e] Durch CSP-GC bestimmt. — ^[f] Mit Ester (*E*)-**2e** hergestellt.

Die eingesetzten Michael-Akzeptoren lassen sich in einer zweistufigen Synthese aus den ω-Bromalkansäure-ethylestern **16–18** herstellen. Diese werden bei -78°C mit DIBAH^[8] in THF in Ausbeuten von 80–90% zu den Al-

Schema 4



dehyden **19–21** reduziert, die ohne Isolierung einer Horner-Wittig-Reaktion^[9] mit durch NaH metalliertem (Diethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester (**22**) unterworfen werden. Nach Reinigung durch Säulenchromatographie oder Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC) erhält man die (*E*)-konfigurierten, ungesättigten Methylester **2b–d** in Gesamtausbeuten von 65–75% (Schema 4).

(*E*)-4-Bromcrotonsäure-methylester (**2a**) wird durch eine Ziegler-Wohl-Bromierung von Crotonsäure-methylester mit *N*-Bromsuccinimid in einer Ausbeute von 54% dargestellt^[10]. In einer Wittig-Reaktion kann das (*E/Z*)-Gemisch des 6-Brom-2-hexensäure-ethylesters (*E/Z*-**2e**) hergestellt werden. Durch MPLC-Trennung werden beide Isomere jeweils in reiner Form isoliert. Aus den Bromiden **2b–d** lassen sich die eingesetzten Iodide **3b–d** problemlos durch eine Finkelstein-Reaktion^[11] in Ausbeuten von 77–96% erzeugen.

Tab. 6. Dargestellte ω-Brom-2-alkensäureester **2** (Michael-Akzeptoren)

Nr.	n	R	Ausb. [%] ^[a]	<i>E/Z</i>
2a ^[b]	1	Me	54	<i>E</i>
2b	3	Me	66	<i>E</i>
2c	4	Me	75	<i>E</i>
2d	5	Me	65	<i>E</i>
2e ^[c]	3	Et	77	3:1

^[a] Gesamtausbeute nach DIBAH-Reduktion und Horner-Wittig-Reaktion. — ^[b] Produkt der Ziegler-Wohl-Bromierung. — ^[c] (*E*)- und (*Z*)-Produkt wurden nach MPLC-Trennung rein erhalten.

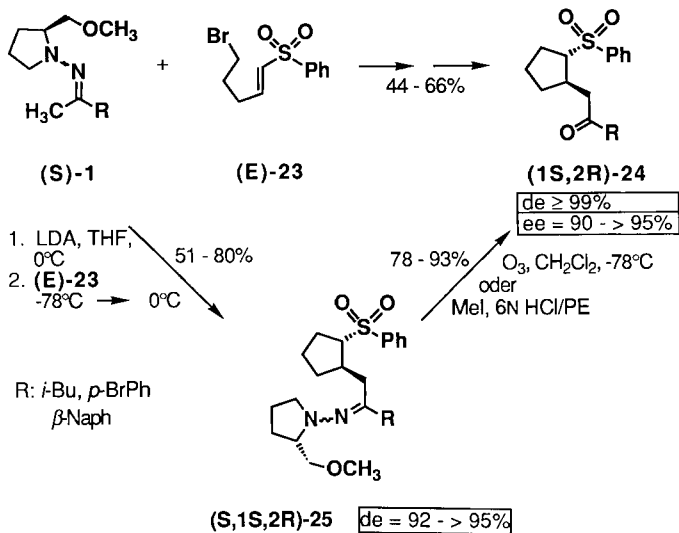
Nicht nur α,β-ungesättigte Ester, sondern auch (*E*)-konfigurierte Phenylsulfone können im Sinne einer MIRC-Reaktion reagieren^[12]. Die Umsetzung des (*E*)-(5-Brom-1-pentenyl)phenylsulfons (**23**) mit Methylketon-SAMP-Hydrazonen **1** führt ebenfalls hoch enantioselectiv zu den diastereomerenreinen, 2-substituierten Cyclopentylphenylsulfonen **24** (Schema 5). In Ausbeuten von 44–66% können die *trans*-substituierten Produkte bei einem ee von 90–>95% erhalten werden (Tab. 7).

Tab. 7. Daten der synthetisierten Cyclopentylphenylsulfone **24** (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. ^[a] [%]	Schmp. [°C]	$[\alpha]_D^{RT}$ (c; CHCl ₃)	de ^[b] [%]	ee ^[c] [%]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 24a	i-Bu	44	-	-24.2 (0.60)	>99	>90
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 24b	p-BrPh	62	104	-9.4 (0.66)	>99	>92
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)- 24c	β-Naph	66	120	+50.0 (0.46)	>99	>95

^[a] Gesamtausbeute mit chromatographischer Reinigung der Hydrazone. — ^[b] Durch GC bestimmt. — ^[c] Ermittelt aus den ¹³C-NMR-Spektren der Hydrazone (*S*,1*S*,2*R*)-**25a–c**.

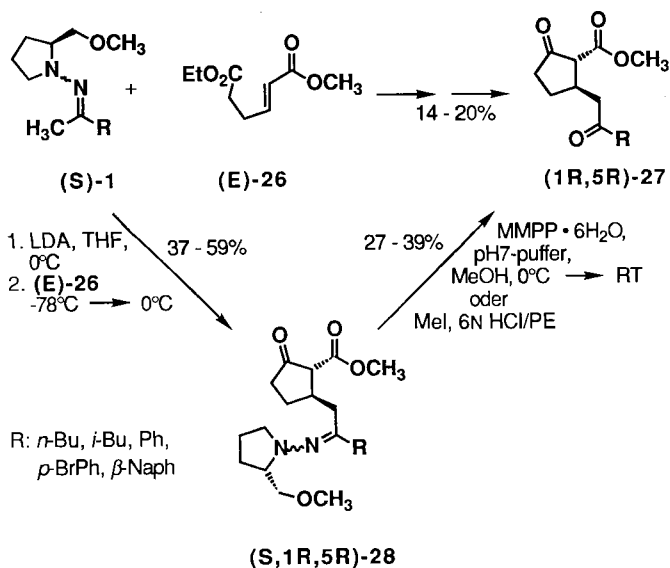
Schema 5



Da für diese Reaktion derselbe Mechanismus gelten sollte wie für die Reaktion mit den entsprechenden Estern, wird für die via SAMP hergestellten Produkte auch die gleiche absolute (1*S*,2*R*)-Konfiguration angenommen. In ähnlichen Fällen^[5i,13] änderte ein Wechsel von den α,β-ungesättigten Estern zu den entsprechenden Sulfonylen den stereoselektiven Verlauf des nucleophilen Angriffs an den Michael-Akzeptor nicht. Die ee-Werte sind nicht direkt zu bestimmen. Jedoch ist es möglich, aufgrund der racemisierungsfreien Spaltungsmethoden für Hydrazone^[5] aus den auf der Stufe der Hydrazone **25** ermittelten de-Werte (¹³C-NMR) auf die Enantiomerenüberschüsse der Produkte **24** zu schließen.

Das α,β-ungesättigte Phenylsulfonyl **23** ist in einer Horner-Wittig-Reaktion aus 4-Brombutyraldehyd und [(Phenylsulfonyl)methyl]phosphonsäure-diethylester^[14] in einer Ausbeute von 71%, nach derselben Methode wie schon zuvor die Ester, synthetisiert worden.

Schema 6



Ersetzt man in den verwendeten Michael-Akzeptoren **2**, **3** das Halogenid durch eine zweite Ester-Funktion, so kann der intramolekulare Tandemschritt als Dieckmann-Kondensation ablaufen. Man erhält substituierte 2-Oxocycloalkancarbonsäureester, die bei einigen Naturstoffsynthesen Bedeutung erlangten^[14d,15]. Wie in Schema 6 dargestellt, werden die metallierten Hydrazone (S)-**1** mit dem α,β-ungesättigten Diester (E)-**26** umgesetzt. Die *trans*-konfigurierten Produkthydrazone **28** können in Ausbeuten von 37–59% isoliert werden.

Sie liegen in CDCl₃ jedoch, über eine Keto-Enol-Tautomerie verknüpft, im Gleichgewicht mit ihrer diastereomeren *cis*-Verbindung vor. Die Ozonolyse erweist sich zur Spaltung dieser Hydrazone als ungeeignet, da das ebenfalls entstehende Nitrosamin sich chromatographisch nicht von den Produkten **27** abtrennen läßt. Deshalb haben wir auf eine von uns entwickelte, neuere Spaltungsmethode für SAMP-Hydrazone mit MMPP · 6 H₂O (Magnesium-Monoperoxyphthalat-Hexahydrat) zurückgreifen müssen^[16]. Die Ausbeuten sind jedoch in diesem Fall mit 27–39% nur mäßig.

Tab. 8. Daten zu den dargestellten 5-substituierten 2-Oxocyclopentancarbonsäure-methylestern **27** (RT = Raumtemp.)

Nr.	R	Ausb. ^[a] [%]	[α] _D ^{RT} (c; CHCl ₃)	Ausb. ^[b] [%]	ds ^[c] [%]
(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-27a	<i>n</i> -Bu	38	-48.8 (1.09)	16	90
(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-27b	<i>i</i> -Bu	38	-43.6 (1.37)	14	68
(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-27c	Ph	27	-39.0 (1.14)	16	82
(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-27d	<i>p</i> -BrPh	30	-27.4 (1.06)	16	81
(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-27e	β-Napht	39 ^[d]	-17.8 (1.07)	20	83

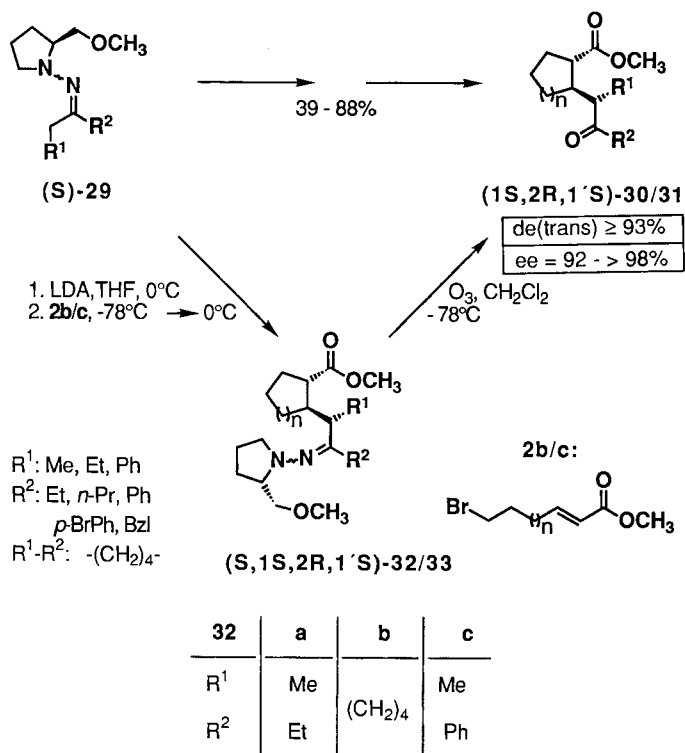
^[a] Ausbeute der Hydrazonsplaltung mit MMPP · 6 H₂O. — ^[b] Gesamtausbeute (**26** → **27**). — ^[c] Prozent-Anteil des *trans*-substituierten Hauptprodukts in der CDCl₃-Proben-Lösung. — ^[d] Nach der „Salzmethode“ gespalten.

In CDCl₃-Lösung liegen die gereinigten Produkte **27** ebenfalls, wie schon die Hydrazone **28**, als Gemische von *cis*-, *trans*- und Enol-Form vor, wobei die *trans*-konfigurierte Verbindung meist mit über 80% überwiegt (ds, Tab. 8). Aus einem Gemisch Ether/Dichlormethan lassen sich die Oxester **27c–e** in kristalliner Form gewinnen. Die ee-Werte konnten nicht bestimmt werden, wir vermuten jedoch ähnlich hohe Induktionen wie bei den hier beschriebenen verwandten MIRC-Reaktionen.

Beim Einsatz von höheren Hydrazone (S)-**29** (R² ≠ Me) lassen sich durch Reaktion mit den Michael-Akzeptoren **2b**, **c** hoch diastereo- und enantioselektiv Cycloalkancarbonsäureester mit einem zusätzlichen, exocyclischen stereogenen Zentrum erzeugen (Schema 7).

Die Gesamtausbeuten für MIRC-Reaktion und Hydrazonsplaltung liegen dabei in der Regel zwischen 60 und 85%. Die Diastereomerenüberschüsse bezüglich des exocyclischen Zentrums können aus den ¹H NMR-Spektren der isolierten Produkte **30/31** bestimmt werden, sie liegen durchweg > 93%.

Schema 7



Tab. 9. Ausgewählte Daten der Cycloalkancarbonsäure-methylester 30 und 31 (RT = Raumtemp.)

Nr.	R^1	R^2	<i>n</i>	Ausb. ^[a] [%]	$[\alpha]_D^{RT}$ (<i>c</i> ; CHCl_3)	de ^[b] (trans) [%]	ee
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-30a	Me	Et	1	39	+35.3 (1.57)	>96	-
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-30b	$-(\text{CH}_2)_4-$		1	80	+3.6 (0.95)	>95	≥ 96 ^[c]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-30c	Me	Ph	1	83	+75.8 (0.93)	≥ 98	92 ^[d]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-30c ^[e]	Me	Ph	1	88	+70.0 (1.54)	>98	>97 ^[d]
(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,1' <i>R</i>)-30c ^[f]	Me	Ph	1	87	-84.7 (1.57)	>97	92 ^[d]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-30d	Me	<i>p</i> -BrPh	1	68	+64.0 (1.05)	>98	-
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-30e	Et	<i>n</i> -Pr	1	69	+18.7 (1.22)	≥ 93	-
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>R</i>)-30f ^[g]	Ph	CH_2Ph	1	59	-160.4 (1.60)	>96	-
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-31a	Me	Et	2	61	+90.3 (1.60)	>96	-
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-31b	$-(\text{CH}_2)_4-$		2	73	+8.6 (0.98)	>98	>92 ^[c]
(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> ,1' <i>S</i>)-31c	Me	Ph	2	74	+65.5 (1.34)	>98	-

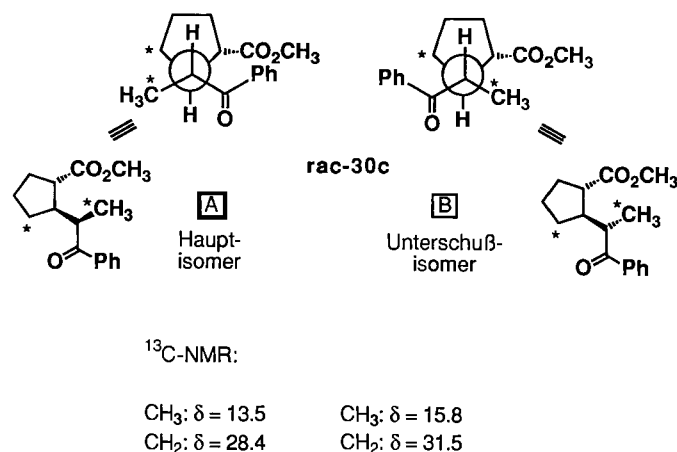
^[a] Gesamtausbeuten ohne Reinigung der Zwischenstufen. —
^[b] Diastereomerenüberschuß der sich nur in der absoluten Konfiguration an Position 1' unterscheidenden Verbindungen, bestimmt aus den ¹H-NMR-Spektren. — ^[c] Über den de-Wert des Hydrazons (¹³C-NMR) bestimmt. — ^[d] Durch HPLC mit chiral stationärer Phase ermittelt. — ^[e] Unter Zusatz von TMEDA dargestellt. —
^[f] Via RAMP synthetisiert. — ^[g] Andere Benennung aufgrund der CIP-Regeln.

Eine genaue ee-Bestimmung erwies sich als schwierig, da die Anzahl der theoretisch möglichen Stereoisomere schon bei acht liegt. Anhand eines Beispiels (30c) gelang eine Aufspaltung in die Enantiomeren durch HPLC-Trennung an einer acetylierten β -Cyclodextrin-Phase (Methanol/Wasser 45:55). Der ermittelte Enantiomerenüberschuß lag bei 92%

sowohl für das via SAMP als auch für das via RAMP synthetisierte Enantiomere. Durch den Zusatz von einem Äquivalent TMEDA zum metallierten Hydrazon kann der ee-Wert des Produkts 30c auf >97% gesteigert werden.

Die relative Konfiguration des neuen exocyclischen Stereozentrums wurde durch ¹³C-NMR-Untersuchungen aufgeklärt. Anhand der MIRC-Reaktion mit dem entsprechenden Dimethylhydrazon-Homocuprat^[17] ist ein Diastereomengemisch bezüglich des exocyclischen Zentrums der Verbindung 30c zugänglich. Im ¹³C-NMR-Spektrum dieses Gemisches ist sowohl für die Methylgruppe als auch für die dem Substituenten benachbarte Methylengruppe ein deutlicher γ -Effekt zu beobachten (Schema 8), woraus sich die relative Konfiguration an diesem Kohlenstoffatom bestimmen läßt. Da die ¹³C-NMR-Signale des Unterschußisomeren mit den Signalen der via SAMP hergestellten Verbindung identisch sind, kann somit die absolute Konfiguration von (+)-30c mit (1*S*,2*R*,1'*S*) angegeben werden. Diese absolute Konfiguration der Stereotriade konnte auch im Falle der kristallinen Verbindung 30d durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden^[18]. Die Struktur ließ sich allerdings wegen einer Fehlordnung des Fünfrings nicht verfeinern.

Schema 8



Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier beschriebenen Michael-initiierten Cyclisierungen einen effizienten, hochdiastereo- und -enantioselectiven Zugang zu 1,2-*trans*-substituierten Cycloalkancarbonsäureestern und Sulfonen eröffnen, wobei zwei oder gar drei neue Stereozentren unter hoher asymmetrischer Induktion erzeugt werden. Die Anwendung dieser neuen asymmetrischen MIRC-Variante in Natur- und Wirkstoffsynthesen bietet sich an.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. G. Raabe für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie Herrn Dr. W. Meltzow und Frau Dr. A. Köhnes vom Institut für Technische Chemie und Petrochemie (Direktor: Prof. W. Keim) für die GC-CSP-Messungen. Den Studierenden Frau E. Eversheim, Frau S. Raetz, Frau U. Brandt und den Herren A. Martinsky, M. Walter, J. Wirsching und M. Melchior danken wir für ihre präparative Mithilfe, Herrn Dr. H. Kuhlmann für seine Hilfe beim Erstellen des Manuskripts. Für Che-

mikalienspenden sind wir den Firmen *Degussa AG*, *BASF AG*, *Bayer AG* und *Hoechst AG* zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

NMR: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR: Varian VXR 300 (300 MHz), in CDCl_3 , TMS interner Standard, Shift-Experimente: Varian EM 390 (90 MHz); kB bedeutet komplexer Bereich. — IR: Perkin Elmer 1420 und Perkin Elmer FT 1750. — MS bzw. GC-MS: GC: Varian 3700, Säule FS 15, MS: Varian MAT 212, EI 70 eV, 1 mA, Quelltemperatur 250°C. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-O-Rapid. — Drehwerte: Perkin Elmer Polarimeter 241. — Schmelzpunkte: Büchi SMP-20 (Tottoli, unkorrigiert). — GC: Siemens Sichromat 2 und 3 mit Shimadzu Chromatopack C-R3A, FID, Säulen: OV-1CB, SE-54CB, Trägergas N_2 ; GC-Säule mit chiraler stationärer Phase: FS-CYCLODEX β /P der Firma CS [Heptakis(2,3,6-tri-*O*-methyl)- β -cyclodextrin in Polysiloxan OV 1701], Trägergas H_2 . — MPLC: Labomatic MD 80/100, UV-Monitor Labocord 20, Säule: Labochrom HP-FPGC, 593 \times 37 mm, Prepacked Column, Silica-Gel 60, 20–45 μ . — HPLC: Waters Modell 590, UV-Detektor: Waters Lambda Max 481 LC Spectrophotometer, Integrator: Waters 740 Data Modul, Säule: Cyclobond I, 5 μ spherical, 250 \times 4.6 mm, Astea (β -Cyclodextrin acetyliert). — Ozongenerator: Fischer Modell 502 (Leistung gedrosselt).

DIBAH (1 M Lösung in Hexan) und die ω -Bromethylester **2** wurden von Aldrich, MMPP \cdot 6 H_2O von Merck-Schuchardt bezogen. Die säulenchromatographischen Trennungen erfolgten mit Kieselgel 60 unterschiedlicher Korngrößen der Firma Merck. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. E = Ether, P = Petrolether.

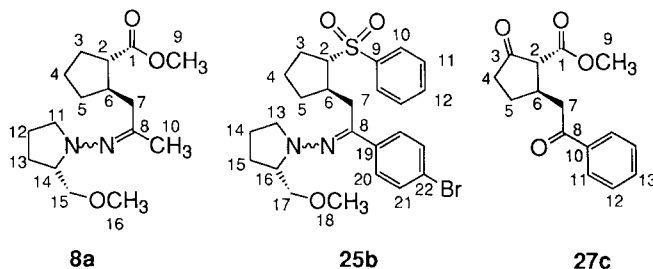
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der α,β -ungesättigten Ester und Sulfone (Horner-Wittig-Reaktion): In einem ausgeheizten und mit Argon beschickten Kolben werden 1.5 g (50 mmol) NaH (80proz. Suspension in Paraffinöl) in 100 ml wasserfreiem THF suspendiert. Bei 0°C werden 55 mmol Phosphonsäureester langsam zugegeben. Es wird solange bei Raumtemp. nachgerührt, bis kein NaH mehr vorhanden ist. Man kühlt auf -78°C und gibt tropfenweise den Aldehyd (roh), gelöst in der etwa gleichen Menge THF, hinzu. Nach 15 min läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. auftauen (DC-Kontrolle: E/P 1:3). Zur Aufarbeitung versetzt man zunächst mit Wasser. Nach der Phasentrennung extrahiert man die wäßrige Phase dreimal mit Ether. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt (E/Z > 10:1) zunächst über Kieselgel filtriert (E/P 1:2). Danach wird mittels MPLC (E/P 1:5) das (E)-konfigurierte Produkt isoliert. Eine Reinigung durch Säulenchromatographie ist ebenfalls möglich.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der MIRC-Produkte: Zu einer Lösung von 5.5 mmol Lithium-diisopropylamid (hergestellt aus 0.78 ml Diisopropylamin und 3.67 ml einer 1.5 N Lösung von *n*BuLi in Hexan) in 80 ml THF tropft man unter Argon langsam bei 0°C 5 mmol eines Hydrazons **1**. Man rührt 2 h bei 0°C, kühlt auf -78°C ab und gibt 5 mmol (E)-**2b**, gelöst in 5 ml THF, tropfenweise hinzu. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt, wobei die Temperatur langsam von -78 auf $0-10^\circ\text{C}$ ansteigt. Nach Zugabe von 30 ml NH_4Cl -Lösung und 50 ml Ether trennt man die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Ether, wäscht die vereinten organischen Phasen mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung und trocknet mit $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird das rohe Hydrazon **8** in ca. 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung unter Argon auf -78°C gekühlt. Bei dieser Temp. leitet man solange Ozon durch die Lösung, bis eine blaugrüne Verfärbung zu beobachten ist. Nach

Vertreibung des überschüssigen Ozons im Argonstrom läßt man auftauen, entfernt das Lösungsmittel und reinigt säulenchromatographisch (Ether/Petrolether 1:3).

Die rohen Hydrazone lassen sich durch Säulenchromatographie mit Ether/Petrolether-Gemischen ebenfalls isolieren.

Für die NMR-Zuordnungen verwendete Atom-Numerierung:



(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentyl]-1-methylethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**8a**): Ausb. 0.51 g (57%, GC-Ausb.), GC: 78%, Sdp. $115^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar (Ofentemperatur), E/Z 7:1 (^{13}C -NMR), de > 95% (^{13}C -NMR), $[\alpha]_D^{26} = +84$ ($c = 1.60$, CHCl_3). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (m, 1H, CHH-5), 1.60–2.08 (kB, 10H, CH_2 -3,4,12,13, CHH-5, CH-6), 1.89 (s, 3H, CH_3 -10), 2.18 (d/d, $J = 13.5/8$ Hz, 1H, CHH-7), 2.32–2.54 (kB, 3H, CH-2, CHH-7, NCHH-11), 3.08–3.26 (kB, 3H, NCH-14, NCHH-11, OCHH-15), 3.34 (s, 3H, CH_3 -16), 3.37–3.47 (m, 1H, OCHH-15), 3.67 (s, 3H, CH_3 -9). — (Z)-Isomer: 3.32 (s, CH_3 -16), 3.64 (s, CH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.8$ (C-10), 22.2 (C-12), 24.8 (C-4), 26.8 (C-13), 30.4, 32.1 (C-3,5), 40.9 (C-6), 44.6 (C-7), 49.6 (C-2), 51.5 (C-9), 54.0 (C-11), 59.1 (C-16), 66.2 (C-14), 75.6 (C-15), 164.5 (C-8), 176.6 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950, 2870, 2730, 1730$ (C=O), 1635, 1600, 1560, 1450, 1435, 1400, 1365, 1325, 1305, 1265, 1200, 1160, 1130, 1100, 1075, 1035, 1000, 970, 920, 735, 650 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 297 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 296 (3) [M^+], 251 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 114 (5) [$\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}^+$], 109 (18) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{CO}^+$], 95 (6) [$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$], 81 (70) [C_6H_5^+], 70 (11) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$], 67 (6) [C_5H_7^+].

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentylmethyl]pentylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**8b**): Ausb. 1.05 g (51%, GC-Ausb., unverunreinigt durch das Keton), SC (E/P 1:3), GC: 83%, E/Z 2:3, de > 95% (^{13}C -NMR), $[\alpha]_D^{21} = +177$ ($c = 1.96$, CHCl_3). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer: $\delta = 0.91$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3 -13), 1.22–2.09 (kB, 14H, CH_2 -3,4,5,11,12,15,16), 2.10–2.80 (kB, 7H, CH-2,6, CH_2 -7,10, NCHH-14), 2.99–3.26 (kB, 3H, OCHH-18, NCHH-14, NCH-17), 3.31 (s, 3H, CH_3 -19), 3.37 (m, 1H, OCHH-18), 3.69 (s, 3H, CH_3 -9). — (E)-Isomer: 0.915 (t, $J = 7$ Hz, CH_3 -13), 3.32 (s, CH_3 -19), 3.68 (s, CH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer (Hauptprodukt): $\delta = 13.99$ (C-13), 21.91 (C-15), 22.53 (C-12), 24.50 (C-4), 26.66 (C-16), 29.64 (C-11), 30.00, 32.00 (C-3,5), 34.89 (C-10, *trans*), 35.54 (C-7, *cis*), 41.33 (C-6), 50.32 (C-2), 51.54 (C-9), 54.73 (C-14), 58.98 (C-19), 65.93 (C-17), 75.50 (C-18), 170.60 (C-8), 176.33 (C-17). — (E)-Isomer: $\delta = 13.94$ (C-13), 22.06 (C-15), 22.92 (C-12), 24.75 (C-4), 26.74 (C-16), 28.43 (C-11), 30.33 (C-3,5), 30.35 (C-10, *cis*/C-7, *trans*), 32.21 (C-3,5), 40.98 (C-6), 41.41 (C-7, *trans*/C-10, *cis*), 49.86 (C-2), 51.50 (C-9), 54.82 (C-14), 59.04 (C-19), 66.08 (C-17), 75.61 (C-18), 169.58 (C-8), 176.59 (C-15). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950, 2870, 2820, 2730, 1730$ (C=O), 1625 (C=N), 1450, 1435, 1375, 1350, 1300, 1260, 1195, 1160, 1125, 1100, 1040, 1005, 970, 915, 735 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 339 (1.5) [$\text{M}^+ + 1$], 338 (7) [M^+], 307 (5) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 294 (19), 293 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 81 (17) [C_6H_5^+], 70 (5) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$], 57 (5) [C_4H_5^+].

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentylmethyl]-3-methylbutylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(+)-**8c**]: Ausb. 0.45 g (44%), SC (E/P 1:3), E/Z 1:3 (^{13}C -NMR) de > 96% (GC), $[\alpha]_D^{21} = +208$ ($c = 2.01$, CHCl_3). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer: $\delta = 0.87, 0.94$ (2 d, $J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3 -12,13), 1.26 (m, 1H, CHH-5), 1.59–2.10 (kB, 10H, CH_2 -3,4,15,16, CHH-5, CH-11), 2.18–2.84 (kB, 7H, CH-2,6, CH_2 -7,10, NCHH-14), 3.00 (m, 1H, NCHH-14), 3.12–3.23 (kB, 2H, NCH-17, OCHH-18), 3.31 (s, 3H, CH_3 -19), 3.37 (m, 1H, OCHH-18), 3.69 (s, 3H, CH_3 -9). — (E)-Isomer: 3.68 (s, CH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer: $\delta = 21.85$ (C-12/13), 21.91 (C-15), 23.06 (C-12/13), 24.26 (C-4), 26.36 (C-11), 26.59 (C-16), 30.00, 31.91 (C-3,5), 35.17 (C-7, *cis*), 41.37 (C-6), 44.59 (C-10, *trans*), 50.31 (C-2), 51.53 (C-9), 54.73 (C-14), 58.98 (C-19), 65.92 (C-17), 75.47 (C-18).

169.84 (C-8), 176.29 (C-1). – (*E*)-Isomer: δ = 21.95 (C-15), 22.01, 23.17 (C-12,13), 24.64 (C-4), 25.62 (C-11), 26.74 (C-16), 30.26, 31.91 (C-3,5), 39.03 (C-10, *cis*/C-7, *trans*), 41.08 (C-6), 41.50 (C-7, *trans*/C-10, *cis*), 50.01 (C-2), 51.50 (C-9), 54.50 (C-14), 59.01 (C-19), 66.01 (C-17), 75.62 (C-18), 169.32 (C-8), 176.50 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 2950, 2870, 2820, 2730, 1735 (C=O), 1625 (C=N), 1460, 1450, 1430, 1385, 1370, 1350, 1305, 1260, 1195, 1160, 1130, 1110, 1100, 1040, 1010, 970, 920, 830, 750, 685 cm^{-1} . – MS, m/z (%): 338 (4) [M^+], 293 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 109 (21) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{CO}^+$], 81 (35) [C_6H_5^+], 70 (11) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$], 67 (9) [C_3H_7^+], 57 (20) [C_4H_9^+]. – $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ (338.5): ber. C 67.42, H 10.12, N 8.28; gef. C 67.22, H 10.29, N 8.00.

(–)-(2*R*,1'*S*,2'*R*)-1-{1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentylmethyl]-3-methylbutylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [(–)-**8c**]: Ausb. 1.30 g (77%), SC (E/P 1:2), E/Z 1:3 (^{13}C -NMR), de > 96% (GC), $[\alpha]_D^{25}$ = –208 (c = 1.94, CHCl_3). – Die weiteren analytischen Daten stimmen mit denen der via SAMP hergestellten, enantiomeren Verbindung überein.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentyl]-1-phenylethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**8d**): Ausb. 0.60 g (56%) SC (E/P 1:4), de > 98% (GC), $[\alpha]_D^{25}$ = +428 (c = 1.29, CHCl_3). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.22 (m, 1H, *CHH*-5), 1.4–2.13 (kb, 9H, CH_2 -3,4,15,16, *CHH*-5), 2.27 (m, 1H, *CH*-6), 2.45 (q, J = 8.7 Hz, 1H, *CH*-2), 2.52 („q“, J = 8.5 Hz, 1H, *NCHH*-14), 2.90 (d/d, J = 13.8/4.4 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.09 (d/d, J = 13.8/10.5 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.25 (d/d/d, J = 9/7/5 Hz, 1H, *NCHH*-14), 2.35 (d/d, J = 9.0/6.8 Hz, 1H, *OCHH*-18), 3.38 (s, 3H, CH_3 -19), 3.44 (m, 1H, *NCH*-17), 3.52 (d/d, J = 9/4 Hz, 1H, *OCHH*-18), 3.68 (s, 3H, CH_3 -9), 7.30–7.39 (kb, 3H, *ArH*-12,12',13), 7.64 (m, 2H, *ArH*-11,11'). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (C-15), 24.2 (C-4), 26.9 (C-16), 29.8, 31.3 (C-3,5), 34.0 (C-7), 41.9 (C-6), 50.2 (C-2), 51.5 (C-9), 55.2 (C-14), 59.1 (C-19), 66.6 (C-17), 75.9 (C-18), 126.9 (C-12,12'), 128.3 (C-11,11'), 128.7 (C-13), 138.2 (C-10), 164.4 (C-8), 176.2 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3060–2830, 2730, 1730 (C=O), 1610 (C=N), 1570, 1495, 1445, 1435, 1370, 1350, 1310, 1270, 1200, 1160, 1110, 1065, 1025, 1005, 970, 915, 775, 740, 700 cm^{-1} . – MS, m/z (%): 359 (1.5) [$\text{M}^+ + 1$], 358 (8) [M^+], 314 (22), 313 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 244 (37) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 114 (8) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 109 (19) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$], 95 (53) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+$], 81 (78) [C_6H_5^+], 77 (34) [C_6H_7^+], 70 (28) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$], 67 (24) [C_5H_7^+]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ (358.5): ber. C 70.36, H 8.44, N 7.81; gef. C 70.39, H 8.63, N 8.03.

Dieses Produkt ist ebenfalls durch Umsetzung von 0.76 g (3 mmol) (*E*)-6-Iod-2-hexensäure-methylester mit 0.70 g (3 mmol) Acetophenon-SAMP-Hydrazone hergestellt worden. Ausb. 0.70 g (65%), de > 95% (GC), $[\alpha]_D^{25}$ = +502 (c = 2.13, CHCl_3). – Die weiteren analytischen Daten stimmen mit den oben aufgeführten überein.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{1-(4-Bromphenyl)-2-[2-(methoxycarbonyl)cyclopentyl]ethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**8e**): Ausb. 0.69 g (53%), SC (E/P 1:3), de > 97% (^{13}C -NMR), $[\alpha]_D^{25}$ = +499 (c = 0.81, CHCl_3). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (m, 1H, *CHH*-5), 1.44–2.13 (kb, 9H, CH_2 -3,4,15,16, *CHH*-5), 2.24 (m, 1H, *CH*-6), 2.44 (q, J = 9 Hz, 1H, *CH*-2), 2.51 („q“, J = 8.5 Hz, 1H, *NCHH*-14), 2.90 (d/d, J = 13.8/4.0 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.05 (d/d, J = 13.8/10.8 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.23–3.33 (kb, 2H, *NCHH*-14, *OCHH*-18), 3.37 (s, 3H, CH_3 -19), 3.39–3.53 (kb, 2H, *NCH*-17, *OCHH*-18), 3.69 (s, 3H, CH_3 -9), 7.47 (d/t, J = 8.5/1.5 Hz, 2H, *ArH*-12,12'), 7.55 (d/t, J = 8.5/1.5 Hz, 2H, *ArH*-11,11'). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.5 (C-15), 24.1 (C-4), 26.8 (C-16), 29.8, 31.1 (C-3,5), 33.8 (C-7), 41.8 (C-6), 50.1 (C-2), 51.6 (C-9), 55.3 (C-14), 59.1 (C-19), 66.7 (C-17), 75.8 (C-18), 122.8 (C-13), 128.5 (C-11,11'), 131.4 (C-12,12'), 137.1 (C-10), 162.2 (C-8), 176.1 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3050, 2950, 2870, 2730, 1730 (C=O), 1605 (C=N), 1590, 1560, 1490, 1450, 1435, 1395, 1370, 1350, 1300, 1265, 1230, 1200, 1160, 1110, 1075, 1035, 1010, 970, 830 cm^{-1} . – MS, m/z (%): 439/437 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 438/436 (7) [M^+], 407/405 (6) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 394/392 (20), 393/391 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 324/322 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 95 (39) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+$], 81 (44) [C_6H_5^+], 70 (16) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$]. – $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3$ (437.4): ber. C 57.67, H 6.68, N 6.40; gef. C 57.67, H 6.56, N 6.76.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentyl]-1-(2-naphthyl)ethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**8f**): Ausb. 0.80 g (65%), SC (E/P 1:3), Schmp. 59–60°C, de > 95% (^{13}C -NMR), $[\alpha]_D^{25}$ = +581 (c = 0.79, CHCl_3). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.26 (m, 1H, *CHH*-5), 1.38–2.16 (kb, 9H, CH_2 -3,4,15,16, *CHH*-5), 2.36 (m, 1H, *CH*-6), 2.49 (q, J = 8.7 Hz, 1H, *CH*-2), 2.56 (q, J = 8.5 Hz, 1H, *NCHH*-20), 3.03 (d/d, J = 13.8/4.4 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.17 (d/d, J = 13.8/10.5 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.26–3.38

(m, 1H, *NCHH*-20), 3.34 (d/d, J = 8.5/7 Hz, 1H, *OCHH*-24), 3.40 (s, 3H, CH_3 -25), 3.44–3.52 (m, 1H, *NCH*-23), 3.57 (d/d, J = 8.5/4.0 Hz, 1H, *OCHH*-24), 3.71 (s, 3H, CH_3 -9), 7.4–8.1 (kb, 7H, β -Naphthyl-H). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.6 (C-21), 24.1 (C-4), 26.9 (C-22), 29.7, 31.3 (C-3,5), 34.0 (C-7), 42.1 (C-6), 50.2 (C-2), 51.6 (C-9), 55.3 (C-20), 59.1 (C-25), 66.7 (C-23), 75.9 (C-24), 124.7, 126.0, 126.2, 126.3, 127.6, 127.8, 128.5 (tert. C- β -Naphthyl), 133.2, 133.6, 135.3 (quart. C- β -Naphthyl), 163.6 (C-8), 176.1 (C-1). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055, 2960–2820, 2720, 1730 (C=O), 1595, 1575, 1500, 1440, 1370, 1350, 1310, 1280, 1265, 1240, 1190, 1175, 1125, 1100, 1055, 1020, 995, 970, 955, 930, 905, 870, 835, 750 cm^{-1} . – MS, m/z (%): 409 (4) [$\text{M}^+ + 1$], 408 (14) [M^+], 364 (27), 363 (32) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+$], 81 (34) [C_6H_5^+], 70 (8) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$]. – $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (408.6): ber. C 73.50, H 7.90, N 6.86; gef. C 73.48, H 7.89, N 6.94.

(*E*,*E*)-(+)-(1*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentylmethyl]-3-phenyl-2-propenylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**8g**): Ausb. 0.55 g (48%), SC (E/P 1:3), Schmp. 67–69°C, de > 95% (^{13}C -NMR), $[\alpha]_D^{25}$ = +715 (c = 0.68, CHCl_3). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.34 (m, 1H, *CHH*-5), 1.54–2.14 (kb, 9H, CH_2 -3,4,17,18, *CHH*-5), 2.42–2.6 (kb, 3H, *CH*-2,6, *NCHH*-16), 2.72 (d/d, J = 13/4 Hz, 1H, *CHH*-7), 2.84 (d/d, J = 13/10 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.27–3.33 (kb, 2H, *NCHH*-16, *OCHH*-20), 3.43 (s, 3H, CH_3 -21), 3.36–3.46 (m, 1H, *NCH*-19), 3.48 (d/d, J = 8.5/4 Hz, 1H, *OCHH*-20), 3.73 (s, 3H, CH_3 -9), 6.78 (d, J = 16.6 Hz, 1H, *CH*-11), 6.96 (d, J = 16.6 Hz, 1H, *CH*-10), 7.2–7.38 (kb, 3H, *ArH*-14,14',15), 7.48 (m, 2H, *ArH*-13,13'). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 22.9 (C-17), 24.3 (C-4), 27.1 (C-18), 29.8, 31.5 (C-3,5), 33.0 (C-7), 42.6 (C-6), 50.3 (C-2), 51.6 (C-9), 55.9 (C-16), 59.0 (C-21), 66.7 (C-19), 75.8 (C-20), 126.8 (C-13,13'), 128.0 (C-10/11/15), 128.6 (C-14,14'), 128.7 (C-10/11/15), 132.8 (C-10/11/15), 136.8 (C-12), 162.5 (C-8), 176.3 (C-1). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100–3030, 2950–2830, 2730, 1730 (C=O), 1630 (C=N), 1600, 1580, 1560, 1500, 1450, 1435, 1370, 1345, 1300, 1265, 1200, 1160, 1130, 1110, 1100, 1075, 1055, 1030, 1000, 970, 910, 870, 755, 740, 695, 680 cm^{-1} . – MS, m/z (%): 385 (5) [$\text{M}^+ + 1$], 384 (18) [M^+], 353 (4) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 339 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 270 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 114 (5) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 103 (22) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$], 95 (16) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+$], 81 (16) [C_6H_5^+], 77 (7) [C_6H_7^+], 70 (7) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$]. – $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (384.5): ber. C 71.84, H 8.39, N 7.29; gef. C 71.82, H 8.22, N 7.42.

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-{2-[2-(Ethoxycarbonyl)cyclopentyl]-1-phenylethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**15a**): Ausb. 0.87 g (78%), SC (E/P 1:3), GC: 94% (Isomerengemisch), ds = 80%, de (*trans*) = 79% (^{13}C -NMR, Vergleich mit (2*S*,1'*R*,2'*S*)-**8e**), $[\alpha]_D^{25}$ = +237 (c = 1.38, CHCl_3). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_3 -10), 1.15–2.12 (kb, 10H, CH_2 -3,4,5,16,17), 2.35–2.70 (kb, 3H, *CH*-2,6, *NCHH*-15), 2.91 (d/d, J = 13.8/7.7 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.06 (d/d, J = 13.8/7 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.20–3.55 (kb, 4H, *NCHH*-15, *NCH*-18, *OCH}_2*-19), 3.37 (s, 3H, CH_3 -20), 4.02 (q, J = 7 Hz, 2H, CH_2 -9), 7.32–7.70 (kb, 5H, *ArH*). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): Hauptisomer: δ = 14.2 (C-10), 22.6 (C-16), 24.8 (C-4), 26.9 (C-17), 30.15, 32.85 (C-3,5), 34.5 (C-7), 40.9 (C-6), 49.5 (C-2), 55.4 (C-15), 59.0 (C-20), 60.1 (C-9), 66.6 (C-18), 75.6 (C-19), 127.0 (C-13,13'), 128.2 (C-12,12'), 128.7 (C-14), 138.8 (C-11), 164.7 (C-8), 188.5 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2960–2830, 2740, 1730 (C=O), 1610 (C=N), 1595, 1565, 1475, 1445, 1380, 1350, 1305, 1260, 1180, 1160, 1115, 1100, 1070, 1040, 970, 915, 815, 765, 700 cm^{-1} . – MS, m/z (%): 372 (6) [M^+], 328 (23), 327 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$], 258 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 114 (6) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+$], 95 (12) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+$], 81 (38) [C_6H_5^+], 77 (26) [C_6H_7^+], 70 (16) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$].

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-{1-(4-Bromphenyl)-2-[2-(ethoxycarbonyl)cyclopentyl]ethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**15b**): Ausb. 0.70 g (52%), SC (E/P 1:3), GC: 96% (Isomerengemisch), ds = 72%, de (*trans*) > 94% (^{13}C -NMR, Vergleich mit (2*S*,1'*R*,2'*S*)-**8f**), $[\alpha]_D^{25}$ = +252 (c = 1.25, CHCl_3). – ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 1.19 (t, J = 7 Hz, 3H, CH_3 -10), 1.20–2.12 (kb, 10H, CH_2 -3,4,5,16,17), 2.36–3.13 (kb, 5H, *CH*-2,6, CH_2 -7, *NCHH*-15), 3.22–3.53 (kb, 4H, *NCHH*-15, *NCH*-18, *OCH}_2*-19), 3.37 (s, 3H, CH_3 -20), 4.02 (q, J = 7 Hz, 2H, CH_2 -9), 7.40–7.59 (m, 4H, *p*-subst. Aromat). – ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): Hauptisomer: δ = 14.2 (C-10), 22.7 (C-16), 24.7 (C-4), 26.9 (C-17), 30.2, 32.8 (C-3,5), 34.3 (C-7), 40.7 (C-6), 49.45 (C-2), 55.4 (C-15), 59.0 (C-20), 60.15 (C-9), 66.7 (C-18), 75.6 (C-19), 122.9 (C-149), 128.5 (C-12,12'), 131.2 (C-13,13'), 137.7 (C-11), 162.3 (C-8), 175.8 (C-1). – Unterschußisomer: δ = 14.2 (C-10), 21.1 (C-16), 24.7 (C-4), 26.2 (C-17), 27.8, 32.9 (C-3,5), 33.1 (C-7), 40.7 (C-6), 49.45 (C-2), 57.6 (C-15), 58.8 (C-20), 60.15 (C-9), 66.1 (C-18), 73.9 (C-19), 123.4 (C-19), 123.4 (C-14), 129.9 (C-12,12'), 130.8 (C-13,13'), 134.5 (C-11), 164.8 (C-8), 188.7 (C-1). – IR (CHCl_3): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2960, 2880, 2830, 2730, 1730 (C=O), 1640 (C=N), 1595, 1560, 1480, 1450,

1395, 1380, 1345, 1305, 1270, 1235, 1185, 1160, 1120, 1075, 1040, 1010, 970, 835, 760 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 453/451 (2.5) $[\text{M}^+ + 1]$, 452/450 (9) $[\text{M}^+]$, 408/406 (23), 407/406 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$, 338/336 (8) $[\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]$, 157/155 (5) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^+]$, 114 (6) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+]$, 95 (11) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+]$, 81 (31) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$, 70 (19) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$, 67 (17) $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$.

(+)--(2*S*,1'*S*,2'*R*)-1-[2-(Ethoxycarbonyl)cyclopentylmethyl]-3-methylbutylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (15c): Ausb. 0.30 g (33%), SC (E/P 1:3), GC: 92% (Isomeregemisch), E/Z 1:1, de (*trans*) > 85% ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR), $[\alpha]_D^{25} = +86.7$ ($c = 1.80$, CHCl_3). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91$ (m, 6H, CH_3 -13,14), 1.24 (m, 4H, CH_3 -10, CHH-5), 1.55–2.7 (kB, 17H, CH_2 -3,4,7,11,16,17, CHH-5, CH-2,6,12, NCHH-15), 2.9–3.48 (kB, 4H, NCHH-15, NCH-18, OCH₂-19), 3.33 (s, 3H, OCH₂-20), 4.12 (m, 2H, OCH₂-9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): E/Z-Isomere: $\delta = 14.27$, 14.32 (C-10); 21.95 (C-16E/Z); 22.33, 22.39, 22.59, 22.92 (C-13,14); 24.75, 25.00 (C-4); 25.70, 26.38 (C-12); 26.70 (C-17E/Z); 30.04, 30.53, 32.85, 32.95 (C-3,5); 35.73, 39.02, 41.98, 45.24 (C-7,11); 40.74 (C-6E/Z); 49.26, 49.78 (C-2); 54.77, 55.04 (C-15); 59.00, 59.07 (C-20); 60.17, 60.23 (C-9); 65.92, 66.04 (C-18); 75.42, 75.57 (C-19); 170.26, 170.59 (C-8); 176.2, 176.26 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950$, 2920, 2870, 2730, 1730 (C=O), 1620 (C=N), 1590, 1460, 1450, 1370, 1345, 1300, 1260, 1200, 1180, 1160, 1120, 1100, 1040, 970, 860, 730 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 353 (1) $[\text{M}^+ + 1]$, 352 (5) $[\text{M}^+]$, 307 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$, 114 (9) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+]$, 81 (32) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$, 70 (13) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$, 67 (10) $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$.

(+)--(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[2-(Ethoxycarbonyl)cyclopentylmethyl]-3-methylbutylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (15d): Ausb. 1.43 g (81%), SC (E/P 1:3), E/Z 1:2, de > 96% ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ NMR), $[\alpha]_D^{28} = +191$ ($c = 1.47$, CHCl_3). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer: $\delta = 0.87/0.94$ (2 d, $J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3 -13,14), 1.25 (m, 1H, CHH-5), 1.27 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3 -10), 1.58–2.15 (kB, 10H, CH_2 -3,4,16,17, CHH-5, CH-12), 2.15–2.50 (kB, 5H, CH-2,6, CH_2 -11, NCHH-15), 2.56 (d/d, $J = 13.5/4.5$ Hz, 1H, CHH-7), 2.81 (d/d, $J = 13.5/9$ Hz, 1H, CHH-7), 3.01 (m, 1H, NCHH-15), 3.12–3.23 (kB, 2H, NCH-18, OCHH-19), 3.32 (s, 3H, CH_3 -20), 3.37 (d/d, $J = 8/3$ Hz, 1H, OCHH-19), 4.15 (q, $J = 7$ Hz, 2H, OCH₂-9). — (E)-Isomer: $\delta = 1.265$ (t, CH_3 -10), 4.14 (q, OCH₂-9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer: $\delta = 14.32$ (C-10), 21.78 (C-13/14), 21.91 (C-16), 23.08 (C-13/14), 24.50 (C-4), 26.40 (C-12), 26.61 (C-17), 29.96, 31.96 (C-3,5), 35.18 (C-7, *cis*), 41.38 (C-6), 44.57 (C-11, *trans*), 50.49 (C-2), 54.74 (C-15), 59.01 (C-20), 60.25 (C-9), 65.92 (C-18), 75.51 (C-19), 169.95 (C-8), 175.86 (C-1). — (E)-Isomer: $\delta = 14.32$ (C-10), 21.78 (C-13/14), 21.94 (C-16), 23.20 (C-13/14), 24.59 (C-4), 25.60 (C-12), 26.74 (C-17), 30.11, 31.78 (C-3,5), 38.91 (C-7, *trans*/C-11, *cis*), 41.20 (C-6), 41.52 (C-11, *cis*/C-7, *trans*), 50.23 (C-2), 54.48 (C-15), 59.04 (C-20), 60.19 (C-9), 66.00 (C-18), 75.65 (C-19), 169.47 (C-8), 176.03 (C-1). — (C-10 und einmal C-13/14 spalten nicht auf). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950$, 2870, 2820, 2730, 1730 (C=O), 1620 (C=N), 1460, 1370, 1345, 1300, 1255, 1180, 1155, 1125, 1110, 1095, 1040, 970, 920, 860, 750 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 353 (1) $[\text{M}^+ + 1]$, 352 (6) $[\text{M}^+]$, 308 (20) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$, 307 (100) $[\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$, 114 (6) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^+]$, 109 (12) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+]$, 81 (19) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$, 70 (8) $[\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+]$, 57 (11) $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$. — $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$ (352.5): ber. C 68.14, H 10.29, N 7.95; gef. C 68.04, H 10.33, N 7.84.

(+)--(1*S*,2*R*)-2-(2-Oxopropyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (4a): Ausb. 0.30 g (54%), SC (E/P 1:5), $[\alpha]_D^{25} = +51.1$ ($c = 2.20$, CHCl_3), de $\geq 99\%$ (FS CYCLODEX β /P), ee = 97.0% (FS CYCLODEX β /P). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (d/q, $J = 12.5/8.5$ Hz, 1H, CHH-5), 1.6–1.8 (m, 2H, CH_2 -4), 1.8–2.1 (kB, 3H, CH_2 -3, CHH-5), 2.14 (s, 3H, CH_3 -10), 2.35 (q, $J = 8.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.41–2.72 (kB, 3H, CH-6, CH_2 -7), 3.67 (s, 3H, CH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.4$ (C-4), 30.0 (C-10), 29.8, 32.7 (C-3,5), 39.6 (C-6), 48.9 (C-7), 49.8 (C-2), 51.6 (C-9), 176.1 (C-1), 207.8 (C-8). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950$, 2870, 1725 (2 C=O), 1450, 1435, 1410, 1360, 1305, 1270, 1235, 1200, 1160, 1075, 1035 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 184 (1.5) $[\text{M}^+]$, 153 (12) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 95 (24) $[\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+]$, 67 (50) $[\text{C}_3\text{H}_7^+]$, 43 (100) $[\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$. — $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2): ber. C 65.19, H 8.75; gef. C 64.74, H 9.01.

(+)--(1*S*,2*R*)-2-(2-Oxohexyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (4b): Ausb. 0.49 g (43%), SC (E/P 1:4), $[\alpha]_D^{25} = +39.7$ ($c = 1.87$, CHCl_3), de > 95% (^{13}C -NMR), ee = 95.0% (FS CYCLODEX β /P). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3 -13), 1.19 (d/q, $J = 12.5/8.4$ Hz, 1H, CHH-5), 1.31 („sext“, $J \approx 7.4$ Hz, 2H, CH_2 -12), 1.54 („quint“, $J \approx 7.4$ Hz, 2H, CH_2 -11), 1.61–1.77 (m, 2H, CH_2 -4), 1.77–2.06 (kB, 3H, CH_2 -3, CHH-5), 2.36 (q, $J = 8.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.40 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H, CH_2 -10), 2.43 (d/d, $J = 15.5/5.1$ Hz, 1H, CHH-7), 2.53 (m, 1H, CH-6), 2.65 (d/d, $J =$

15.5/7.7 Hz, 1H, CHH-7), 3.67 (s, 3H, CH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9$ (C-13), 22.4 (C-12), 24.5 (C-4), 25.9 (C-11), 29.9, 32.7 (C-3,5), 39.6 (C-6), 42.7 (C-10), 47.9 (C-7), 49.9 (C-2), 51.6 (9), 176.2 (C-1), 210.1 (C-8). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950$, 2870, 1730 (2 C=O), 1450, 1435, 1410, 1370, 1300, 1260, 1200, 1160, 1125, 1090, 1035, 1010 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 227 (1) $[\text{M}^+ + 1]$, 226 (3) $[\text{M}^+]$, 195 (17) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 141 (37) $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9]$, 109 (59) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+]$, 95 (30) $[\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+]$, 85 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+]$, 57 (97) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$. — $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3): ber. C 68.99, H 9.80; gef. C 67.99, H 9.94.

(+)--(1*S*,2*R*)-2-(4-Methyl-2-oxopentyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (4c) (via SAMP): Ausb. 0.88 g (78%), SC (E/P 1:3), $[\alpha]_D^{30} = +47.4$ ($c = 1.03$, CHCl_3), de > 97% (GC), ee = 96.3% (FS CYCLODEX β /P). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91/0.915$ (2 d, $J = 6.7$ Hz, 6H, CH_3 -12/13), 1.19 (d/q, $J = 12.5/8.4$ Hz, 1H, CHH-5), 1.60–1.77 (m, 2H, CH_2 -4), 1.78–2.04 (kB, 3H, CH_2 -3, CHH-5), 2.13 (m, $J \approx 7$ Hz, 1H, CH-11), 2.27 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H, CH_2 -10), 2.35 (q, $J = 8.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.41 (d/d, $J = 15.4/8$ Hz, 1H, CHH-7), 2.46–2.58 (m, 1H, CH-6), 2.63 (d/d, $J = 15.4/5$ Hz, 1H, CHH-7), 3.67 (s, 3H, CH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.5$, 22.6 (C-12,13), 24.5 (C-4), 24.6 (C-11), 29.9, 32.7 (C-3,5), 39.5 (C-6), 48.4 (C-7), 49.9 (C-2), 51.6 (C-9), 51.9 (C-10), 176.1 (C-1), 209.6 (C-8). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950$, 1725 (2 C=O), 1465, 1450, 1435, 1405, 1365, 1305, 1290, 1265), 1195, 1160, 1090, 1035, 1005 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 227 (1.5) $[\text{M}^+ + 1]$, 226 (7) $[\text{M}^+]$, 195 (11) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 169 (15) $[\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9]$, 141 (26) $[\text{M}^+ - \text{C}(\text{O})\text{C}_4\text{H}_9]$, 85 (92) $[\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+]$, 57 (100) $[\text{C}_4\text{H}_9^+]$. — $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3): ber. C 68.99, H 9.80; gef. C 68.58, H 9.99.

(-)--(1*R*,2*S*)-2-(4-Methyl-2-oxopentyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (4c) (via RAMP): Ausb. 0.70 g (62%), $[\alpha]_D^{31} = -47.6$ ($c = 2.02$, CHCl_3), de > 97% (GC), ee = 96.7% (FS CYCLODEX β /P). — $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3): ber. C 68.99, H 9.80; gef. C 68.46, H 9.80. — Die weiteren analytischen Daten stimmen mit denen der via SAMP hergestellten, enantiomeren Verbindung überein.

(+)--(1*S*,2*R*)-2-Phenacylcyclopentancarbonsäure-methylester (4d): Ausb. 0.95 g (77%), SC (E/P 1:3), $[\alpha]_D^{25} = +63.8$ ($c = 1.76$, CHCl_3), de > 96% (^{13}C -NMR), ee > 96% (^1H -NMR-shift, Eu(hfc)₃). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (d/q, $J = 12.5/8.5$ Hz, 1H, CHH-5), 1.60–1.80 (m, 2H, CH_2 -4), 1.80–2.12 (kB, 3H, CH_2 -3, CHH-5), 2.47 (q, $J = 8.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.69 (m, 1H, CH-6), 2.94 (d/d, $J = 16.1/8.4$ Hz, 1H, CHH-7), 3.27 (d/d, $J = 16.1/5.5$ Hz, 1H, CHH-7), 3.66 (s, 3H, CH_3 -9), 7.4–7.6 (m, 3H, ArH-12,12',13), 7.95 (m, 2H, ArH-11,11'). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.5$ (C-4), 29.8, 32.7 (C-3,5), 40.0 (C-6), 43.9 (C-7), 50.0 (C-2), 51.6 (C-9), 128.1, 128.5 (C-11,11',12,12'), 132.9 (C-13), 137.0 (C-10), 176.1 (C-1), 199.2 (C-8). — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$, 3020, 2950, 2870, 1730 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1595, 1580, 1450, 1435, 1405, 1370, 1305, 1280, 1210, 1160, 1100, 1080, 1030, 1000, 985, 755, 690 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 247 (1) $[\text{M}^+ + 1]$, 246 (6) $[\text{M}^+]$, 215 (5) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 105 (100) $[\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5^+]$. — $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (246.3): ber. C 73.14, H 7.37; gef. C 72.95, H 7.48.

(+)--(1*S*,2*R*)-2-(4-Bromphenacyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (4e): Ausb. 1.2 g (73%), SC (E/P 1:3), Schmp. 46–47°C, $[\alpha]_D^{26} = +48.3$ ($c = 1.12$, CHCl_3), de > 95% (^{13}C -NMR), ee > 95% (^1H -NMR-shift, Eu(hfc)₃). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.27$ (d/q, $J = 12.4/8.5$ Hz, 1H, CHH-5), 1.60–1.80 (m, 2H, CH_2 -4), 1.80–2.12 (kB, 3H, CH_2 -3, CHH-5), 2.47 (q, $J = 8.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.67 (m, 1H, CH-6), 2.90 (d/d, $J = 16.1/8.4$ Hz, 1H, CHH-7), 3.23 (d/d, $J = 16.1/5.3$ Hz, 1H, CHH-7), 3.67 (s, 3H, CH_3 -9), 7.59 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH-12,12'), 7.82 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, ArH-11,11'). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.4$ (C-4), 29.8, 32.6 (C-3,5), 39.9 (C-6), 43.8 (C-7), 50.0 (C-2), 51.6 (C-9), 128.1 (C-13), 129.6 (C-11,11'), 131.8 (C-12,12'), 135.6 (C-10), 176.0 (C-1), 198.2 (C-8). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3090$, 3050, 2950, 2870, 1730 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1585, 1570, 1480, 1435, 1395, 1370, 1305, 1275, 1210, 1160, 1100, 1070, 1030, 1005, 985, 810, 790 (m) cm^{-1} . — MS, m/z (%): 327/325 (1) $[\text{M}^+ + 1]$, 326/324 (6) $[\text{M}^+]$, 295/293 (5) $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 200/198 (85) $[\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})^+]$, 185/183 (100) $[\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})^+]$, 157/155 (25) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^+]$. — $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$ (325.2): ber. C 55.40, H 5.27; gef. C 55.29, H 5.33.

(+)--(1*S*,2*R*)-2-[2-(2-Naphthyl)-2-oxoethyl]cyclopentancarbonsäure-methylester (4f): Ausb. 0.76 g (51%), SC (E/P 1:3), Schmp. 48–49°C, $[\alpha]_D^{33} = +77.3$ ($c = 1.03$, CHCl_3), de > 96% (^{13}C -NMR), ee > 96% (^1H -NMR-Shift, Eu(hfc)₃). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.32$ (d/q, $J = 12.5/8.5$ Hz, 1H, CHH-5), 1.60–1.80 (m, 2H, CH_2 -4), 1.80–2.14 (kB, 3H, CH_2 -3, CHH-5), 2.52 (q, $J = 8.7$ Hz, 1H, CH-2), 2.77 (m, 1H, CH-6), 3.03 (d/d, $J = 16.1/$

8.4 Hz, 1H, *CHH*-7), 3.37 (d/d, $J = 16.1/5.4$ Hz, 1H, *CHH*-7), 3.52 (s, 3H, CH_3 -9), 7.54 (quint/d, $J = 7.5/2$ Hz, 2H, *ArH*-14/15), 7.84 (t br, $J = 7.5$ Hz, 2H, *ArH*-13/16), 7.93 (d/d, $J = 7.5/1.3$ Hz, 1H, *ArH*-18), 8.01 (d/d, $J = 8.7/1.7$ Hz, 1H, *ArH*-19), 8.46 (s br, 1H, *ArH*-11). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.5$ (C-4), 29.9, 32.7 (C-3,5), 40.2 (C-7), 43.9 (C-6), 50.0 (C-2), 51.6 (C-9), 123.9 (C-19), 126.7 (C-14), 127.7 (C-16), 128.3 (C-15,18), 129.5 (C-13), 129.7 (C-11), 132.5 (C-17), 134.2 (C-10), 135.5 (C-12), 176.1 (C-1), 199.1 (C-8). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060, 2980, 2955, 2910, 2870, 1730$ (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1625, 1595, 1575, 1470, 1450, 1435, 1390, 1370, 1350, 1280, 1250, 1225, 1215, 1190, 1160, 1120, 1090, 1025, 1005, 985, 835, 760 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 297 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 296 (12) [M^+], 265 (5) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 170 (100) [$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_7^+$], 155 (74) [$\text{C}(\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7^+$], 127 (46) [$\text{C}_{10}\text{H}_7^+$]. — $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (296.4): ber. C 77.00, H 6.80; gef. C 77.18, H 6.82.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-(4-Methyl-2-oxopentyl)cyclopentancarbonsäure-ethylester (14c) [via (E)-Ester]: Ausb. 0.40 g (65%), SC (E/P 1:4), $[\alpha]_D^{25} = +46.7$ ($c = 1.18$, CHCl_3), de > 99% (GC), ee = 95.0% (FS CYCLODEX β /P). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.91/0.915$ (2 d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH_3 -13,14), 1.20 (m, 1H, *CHH*-5), 1.25 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3 -10), 1.60–1.76 (m, 2H, CH_2 -4), 1.78–2.06 (kB, 3H, *CHH*-5), 2.13 (m, 1H, CH-12), 2.28 (d, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2 -11), 2.33 (q, $J = 8$ Hz, 1H, CH-2), 2.40 (d/d, $J = 15.8/8$ Hz, 1H, *CHH*-7), 2.51 (m, 1H, CH-6), 2.65 (d/d, $J = 15.8/4.5$ Hz, 1H, *CHH*-7), 4.12 (q, $J = 7$ Hz, 2H, OCH_2 -9). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (C-10), 22.5, 22.6 (C-13,14), 24.5 (C-4), 24.6 (C-12), 29.8, 32.7 (C-3,5), 39.5 (C-6), 48.5 (C-7), 50.0 (C-2), 51.9 (C-11), 60.3 (C-9), 175.7 (C-1), 209.7 (C-8). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2950, 2870, 1730$ (C=O), 1465, 1450, 1405, 1405, 1370, 1320, 1290, 1260, 1180, 1160, 1095, 1035 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 241 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 240 (11) [M^+], 195 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 183 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 155 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$], 109 (43) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$], 95 (21) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{CO}^+$], 85 (100) [$\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}^+$], 57 (99) [C_4H_9^+]. — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240.4): ber. C 69.96, H 10.07; gef. C 69.69, H 10.27.

(-)-(1*R*,2*S*)-2-(4-Methyl-2-oxopentyl)cyclopentancarbonsäure-ethylester (14c) [via (Z)-Ester]: Ausb. 0.13 g (30%), SC (E/P 1:5), $[\alpha]_D^{25} = -37.9$ ($c = 1.00$, CHCl_3), de > 99% (GC), ee = 87.7% (FS CYCLODEX β /P). — $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240.4): ber. C 69.96, H 10.07; gef. C 69.44, H 10.25. — Die weiteren analytischen Daten stimmen mit denen der via (E)-Ester hergestellten enantiomeren Verbindung überein.

(-)-(1*R*,2*S*)-2-Phenacylcyclopentancarbonsäure-ethylester (14a) [via (Z)-Ester]: Ausb. 0.45 g (72%), SC (E/P 1:3), $[\alpha]_D^{25} = -43.7$ ($c = 0.96$, CHCl_3), de > 92% (GC), ee = 79% ($^{13}\text{C-NMR}$ des Hydrazons 15a). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3 -10), 1.30 (d/q, $J = 12.5/8.5$ Hz, 1H, *CHH*-5), 1.62–1.77 (m, 2H, CH_2 -4), 1.81–2.11 (kB, 3H, CH_2 -3, *CHH*-5), 2.46 (q, $J = 8.7$ Hz, 1H, CH-2), 2.69 (m, 1H, CH-6), 2.92 (d/d, $J = 16.1/8.7$ Hz, 1H, *CHH*-7), 3.27 (d/d, $J = 16.1/5$ Hz, 1H, *CHH*-7), 4.13 (q, $J = 7$ Hz, 2H, OCH_2 -9), 7.4–7.6 (m, 3H, *ArH*-13,13',14), 7.98 (m, 2H, *ArH*-12,12'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.2$ (C-10), 24.5 (C-4), 29.8, 32.7 (C-3,5), 40.1 (C-6), 43.9 (C-7), 50.2 (C-2), 60.3 (C-9), 128.1, 128.5 (C-12,12',13,13'), 132.9 (C-14), 136.9 (C-11), 175.7 (C-1), 199.2 (C-8). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3060, 2950, 2900, 2860, 1725$ (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1595, 1580, 1445, 1405, 1390, 1370, 1350, 1300, 1275, 1255, 1210, 1180, 1155, 1110, 1095, 1075, 1030, 1000, 985, 750, 690 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 261 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 260 (12) [M^+], 215 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 120 (42) [$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5^+$], 105 (100) [$\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5^+$]. — $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (260.3): ber. C 73.82, H 7.74; gef. C 73.50, H 7.80.

(-)-(1*R*,2*S*)-2-(4-Bromphenacyl)cyclopentancarbonsäure-ethylester (14b) [via (Z)-Ester]: Ausb. 0.32 g (44%), SC (E/P 1:3), Schmp. 55–56°C, $[\alpha]_D^{25} = -42.4$ ($c = 1.24$, CHCl_3), de > 97% (GC), ee = 94% ($^{13}\text{C-NMR}$ des Hydrazons). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3 -10), 1.26 (m, 1H, *CHH*-5), 1.70 (m, 2H, CH_2 -4), 1.80–2.10 (kB, 3H, CH_2 -3, *CHH*-5), 2.45 (q, $J = 8.7$ Hz, 1H, CH-2), 2.66 (m, 1H, CH-6), 2.88 (d/d, $J = 16.1/8.8$ Hz, 1H, *CHH*-7), 3.24 (d/d, $J = 16.1/5$ Hz, 1H, *CHH*-7), 4.13 (q, $J = 7$ Hz, 2H, OCH_2 -9), 7.60 (d/t, $J = 8.5/2$ Hz, 2H, *ArH*-13,13'), 7.83 (d/t, $J = 8.5/2$ Hz, 2H, *ArH*-12,12'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.3$ (C-10), 24.4 (C-4), 29.8, 32.7 (C-3,5), 40.0 (C-6), 43.9 (C-7), 50.2 (C-2), 60.4 (C-9), 128.1 (C-14), 129.7 (C-12,12'), 131.9 (C-13,13'), 135.6 (C-11), 175.5 (C-1), 198.2 (C-8). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090, 2960, 2900, 2870, 1725$ (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1585, 1570, 1475, 1450, 1395, 1375, 1350, 1335, 1305, 1285, 1265, 1225, 1205, 1175, 1160, 1115, 1100, 1070, 1035, 1005, 990, 815, 790 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 341/339 (3) [$\text{M}^+ + 1$], 340/338 (16) [M^+], 295/293 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$], 200/198 (74) [$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^+$], 185/183 (100)

[$\text{C}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Br}^+$], 157/155 (21) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}^+$]. — $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{BrO}_3$ (339.2): ber. C 56.65, H 5.65; gef. C 56.66, H 5.53.

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclohexyl]-1-methylethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (9a): Ausb. 0.42 g (45%), GC: 67% Produkt, 26% Keton, $[\alpha]_D^{25} = +153$ ($c = 1.10$, CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.95$ (m, 1H, CH_2 -6ax), 1.25 (kB, 2H, CH_2 -4,5ax), 1.5 (m, 1H, CH_2 -3ax), 1.89 (s, 3H, CH_3 -11), 1.60–2.32 (kB, 11H, CH_2 -3,4,5,6eq, CH_2 -13,14, *CHH*-8, CH-2,7), 2.38 (q, $J = 8.7$ Hz, 1H, *NCHH*-12), 2.46 (d/d, $J = 15.8/3.5$ Hz, 1H, *CHH*-8), 3.10–3.26 (kB, 3H, *NCHH*-12, *NCH*-15, *OCHH*-16), 3.33 (s, 3H, CH_3 -17), 3.40 (m, 1H, *OCHH*-16), 3.69 (s, 3H, CH_3 -10). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.7$ (C-11, *cis*), 22.2 (C-13), 25.4, 25.5 (C-4,5), 26.7 (C-14), 30.2, 30.4 (C-3,6), 36.5 (C-7), 44.5 (C-8, *trans*), 49.8 (C-2), 51.4 (C-10), 54.1 (C-12), 59.1 (C-17), 66.1 (C-15), 75.6 (C-16), 164.1 (C-9), 176.2 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2930, 2860, 1730$ (C=O), 1605 (C=N), 1450, 1430, 1360, 1320, 1290, 1255, 1230, 1200, 1160, 1115, 1075, 1050, 1020, 970, 950, 910, 900, 845, 750 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 311 (1) [$\text{M}^+ + 1$], 310 (3) [M^+], 266 (16), 265 (85) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 95 (100) [C_7H_9^+], 70 (18) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$].

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclohexylmethyl]pentylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (9b): Ausb. 0.68 g (39%), SC (E/P 1:2), GC: 94%, de > 96% ($^{13}\text{C-NMR}$); E/Z 1:5 ($^{13}\text{C-NMR}$), $[\alpha]_D^{25} = +167.5$ ($c = 2.29$, CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3 -14), 0.92 (m, 1H, CH_2 -6ax), 1.15–2.05 (kB, 17H, CH_2 -3,4,5,11,12,13,16,17, CH_2 -6eq), 2.05–2.42 (kB, 4H, CH-7, CH-2, *CHH*-8, *NCHH*-15), 2.76 (d/d, $J = 13.5/11.5$ Hz, 1H, *CHH*-8), 2.94 (d/d/d, $J = 9/6.5/4$, 1H, *NCHH*-15), 3.12–3.25 (kB, 2H, *NCH*-18, *OCHH*-19), 3.31 (s, 3H, CH_3 -20), 3.36 (m, 1H, *OCHH*-19), 3.69 (s, 3H, CH_3 -10). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer (Hauptprodukt): $\delta = 14.0$ (C-14), 21.9 (C-16), 22.5 (C-13), 25.4, 25.6 (C-4,5), 26.7 (C-17), 29.6 (C-12), 30.2, 30.6 (C-3,6), 34.8 (C-11, *trans*), 35.3 (C-8, *cis*), 36.6 (C-7), 49.9 (C-2), 51.4 (C-10), 54.6 (C-15), 59.0 (C-20), 65.9 (C-18), 75.6 (C-19), 170.1 (C-9), 176.1 (C-1). — Versuchte Zuordnung des (E)-Isomers (Nebenprodukt): 13.9 (C-14), 22.1 (C-16), 22.8 (C-13), 25.2, 25.5 (C-4,5), 26.6 (C-17), 28.1 (C-12), 29.9, 30.0 (C-3,11 *cis*), 36.5 (C-7), 41.1 (C-8, *trans*), 49.9 (C-2), 54.8 (C-15), 59.0 (C-20), 66.3 (C-18), 75.6 (C-19), 169.2 (C-9), 176.6 (C-1) (C-6 und C-10 spalten nicht auf). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2920, 2850, 2730, 1730$ (C=O), 1625 (C=N), 1445, 1430, 1370, 1320, 1280, 1255, 1230, 1195, 1155, 1120, 1100, 1045, 1020, 970, 955, 915, 900, 860, 840, 820, 790, 750 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 353 (1.5) [$\text{M}^+ + 1$], 352 (7) [M^+], 308 (21), 307 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 95 (20) [C_7H_9^+], 81 (13) [C_6H_9^+], 70 [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$].

(Z)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{1-[2-(Methoxycarbonyl)cyclohexylmethyl]-3-methylbutylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (9c): Ausb. 0.40 g (38%, Keton als Verunreinigung), SC (E/P 1:2), GC: 94.6%, de > 96% ($^{13}\text{C-NMR}$); E/Z < 1:20 ($^{13}\text{C-NMR}$), $[\alpha]_D^{25} = +167$ ($c = 1.69$, CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.84, 0.96$ (2 d, $J = 6$ Hz, 6H, CH_3 -13,14), 0.92 (m, 1H, CH_2 -6ax), 1.18–1.32 (kB, 2H, CH_2 -4,5ax), 1.47 (q/d, $J = 12/3.5$ Hz, 1H, CH_2 -3ax), 1.59–2.04 (kB, 12H, CH_2 -3,4,5,6eq, CH-7,12, CH_2 -11,16,17), 2.12 (t/d, $J = 11/3.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.21–2.42 (kB, 2H, *CHH*-8, *NCHH*-15), 2.81 (d/d, $J = 13/11$ Hz, 1H, *CHH*-8); 2.96 (d/d/d, $J = 9/6.5/4$ Hz, 1H, *NCHH*-15), 3.14–3.24 (kB, 2H, *NCH*-18, *OCHH*-19), 3.31 (s, 3H, CH_3 -20), 3.37 (m, 1H, *OCHH*-19), 3.68 (s, 3H, CH_3 -10). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.5$ (C-13/14), 21.8 (C-16), 23.3 (C-13/14), 25.4, 25.6 (C-4,5), 26.4 (C-12), 26.6 (C-17), 30.2, 30.5 (C-3,6), 35.0 (C-8, *cis*), 36.7 (C-7), 44.3 (C-11, *trans*), 49.8 (C-2), 51.4 (C-10), 54.7 (C-15), 59.0 (C-20), 65.8 (C-18), 75.6 (C-19), 169.7 (C-9), 176.2 (C-1). — (E)-Isomer: 38.7 (C-11, *cis*), 41.2 (C-8, *trans*). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2930, 2860, 2730, 1735$ (C=O), 1620 (C=N), 1460, 1445, 1430, 1380, 1370, 1350, 1335, 1320, 1285, 1255, 1230, 1195, 1160, 1125, 1100, 1060, 1045, 1020, 970, 950, 920, 900, 845, 830, 750, 680 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 353 (2) [$\text{M}^+ + 1$], 352 (7) [M^+], 321 (5) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 308 (22), 307 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OCH}_3$], 114 (5) [$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}^+$], 95 (20) [C_7H_9^+], 81 (15) [C_6H_9^+], 70 (9) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$], 57 (13) [C_4H_9^+].

(E)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclohexyl]-1-phenylethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (9d): Ausb. 0.79 g (70%), SC (E/P 1:3), Schmp. 60–61.5°C (blaßgelbe Kristalle), de > 96% ($^{13}\text{C-NMR}$), $[\alpha]_D^{25} = +446$ ($c = 1.17$, CHCl_3). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ –1.42 (kB, 4H, CH_2 -3,4,5,6ax), 1.48–1.97 (kB, 8H, CH_2 -3,4,5,6eq, CH_2 -16, *CHH*-17/CH-7), 2.05 (m, 1H, *CHH*-17/CH-7), 2.16 (t/d, $J = 11.5/3.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.47 (q, $J = 9$ Hz, 1H, *NCHH*-15), 2.52 (d/d, $J = 13.8/3$ Hz, 1H, *CHH*-8), 3.00 (d/d, $J = 13.8/11.5$ Hz, 1H, *CHH*-8), 3.21 (d/d/d, $J = 9/7/4.5$ Hz, 1H, *NCHH*-15), 3.29 (d/d, $J = 9/6.5$ Hz, 1H, *OCHH*-19), 3.37 (s, 3H,

CH₃-20), 3.45 (m, 1H, NCH-18), 3.52 (d/d, $J = 9/4$ Hz, 1H, OCHH-19), 3.75 (s, 3H, CH₃-10), 7.28–7.42 (kB, 3H, ArH-13,13',14), 7.68 (m, 2H, ArH-12,12'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.4$ (C-16), 25.37, 25.40 (C-4,5), 26.8 (C-17), 29.7, 30.1 (C-3,6), 33.9 (C-8), 36.9 (C-7), 49.8 (C-2), 51.5 (C-10), 55.1 (C-15), 59.1 (C-20), 66.6 (C-18), 76.0 (C-19), 126.9 (C-13,13'), 128.3 (C-12,12'), 128.7 (C-14), 137.8 (C-11), 163.9 (C-9), 176.3 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3060, 3020, 2930, 2860, 2730, 1735$ (C=O), 1610 (C=N), 1570, 1495, 1445, 1370, 1315, 1285, 1255, 1230, 1200, 1190, 1160, 1110, 1100, 1065, 1050, 1020, 995, 970, 955, 920, 900, 840, 820, 790, 770, 700, 650 cm⁻¹. — MS, m/z (%): 373 (2) [M⁺ + 1], 372 (9) [M⁺], 328 (22), 327 (100) [M⁺ - CH₂OCH₃], 258 (34) [M⁺ - C₆H₁₂NO], 109 (25) [C₆H₉CO⁺], 95 (29) [C₇H₇⁺], 81 (21) [C₆H₅⁺], 77 (24) [C₆H₅⁺], 70 (17) [C₄H₈N⁺]. — C₂₂H₃₂N₂O₃ (372.5): ber. C 70.94, H 8.66, N 7.52; gef. C 70.99, H 8.63, N 7.77.

Dieses Produkt ist ebenfalls durch Umsetzung von 0.80 g (3 mmol) (*E*)-7-Iod-2-heptensäure-methylester mit 0.70 g (3 mmol) Acetophenon-SAMP-Hydraxon hergestellt worden. Ausb. 0.77 g (69%), de > 94% (¹³C-NMR), $[\alpha]_D^{25} = +432$ ($c = 2.51$, CHCl₃). — Die weiteren analytischen Daten stimmen mit den oben aufgeführten überein.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[1-(4-Bromphenyl)-2-[2-(methoxycarbonyl)cyclohexyl]ethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**9e**): Ausb. 1.80 g (80%), SC (E/P 1:3), de > 94% (¹³C-NMR), $[\alpha]_D^{25} = +507$ ($c = 2.73$, CHCl₃). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.83$ –1.43 (kB, 4H, CH₂-3,4,5,6ax), 1.43–1.97 (kB, 8H, CH₂-3,4,5,6eq, CH₂-16, CHH-17, CHH-17/CH-7), 2.04 (m, 1H, CH-7/CHH-17), 2.16 (t/d, $J = 11/3.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.46 (q, $J = 9$ Hz, 1H, NCHH-15), 2.48 (d/d, $J = 13.5/3$ Hz, 1H, CHH-8), 2.96 (d/d, $J = 13.5/11.5$ Hz, 1H, CHH-8), 3.23 (d/d, $J = 9/7/5$ Hz, 1H, NCHH-15), 3.29 (d/d, $J = 9/6.5$ Hz, 1H, OCHH-19), 3.37 (s, 3H, CH₃-20), 3.45 (m, 1H, NCH-18), 3.50 (d/d, $J = 9/4$ Hz, 1H, OCHH-19), 3.74 (s, 3H, CH₃-10), 7.49 (d/t, $J = 8.5/2$ Hz, 2H, ArH-13,13'), 7.59 (d/t, $J = 8.5/2$ Hz, 2H, ArH-12,12'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.6$ (C-16), 25.3, 25.4 (C-4,5), 26.8 (C-17), 29.6, 30.2 (C-3,6), 33.8 (C-8), 36.9 (C-7), 49.7 (C-2), 51.5 (C-10), 55.3 (C-15), 59.1 (C-20), 66.6 (C-18), 75.9 (C-19), 122.9 (C-14), 128.5 (C-12,12'), 131.3 (C-13,13'), 136.7 (C-11), 161.8 (C-9), 176.3 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3060, 2940, 2860, 2730, 1735$ (C=O), 1690, 1600, 1590, 1560, 1490, 1450, 1395, 1370, 1335, 1320, 1310, 1280, 1255, 1230, 1200, 1160, 1115, 1075, 1050, 1025, 1010, 970, 955, 865, 850, 835, 820, 795, 770, 750, 720, 700, 650, 630 cm⁻¹. — MS, m/z (%): 453/451 (2.5) [M⁺ + 1], 452/450 (9) [M⁺], 408/406 (22), 407/405 (100) [M⁺ - CH₂OCH₃], 338/336 (22) [M⁺ - C₆H₁₂NO], 114 (6) [C₆H₁₂NO⁺], 109 (35) [C₆H₉CO⁺], 95 (30) [C₇H₇⁺], 81 (16) [C₆H₅⁺], 70 (15) [C₄H₈N⁺]. — C₂₂H₃₁BrN₂O₃ (451.4): ber. C 58.54, H 6.92, N 6.21; gef. C 58.70, H 6.97, N 6.58.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclohexyl]-1-(2-naphthyl)ethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**9f**): Ausb. 0.92 g (73%), SC (E/P 1:3), de > 94% (¹³C-NMR), $[\alpha]_D^{25} = +500$ ($c = 1.47$, CHCl₃). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.94$ (m, 1H, CH₂-6ax), 1.05–2.00 (kB, 11H, CH₂-3,4,5,22, CH₂-6eq, CHH-23/CH-7), 2.08 (m, 1H, CH-7/CHH-23), 2.20 (t/d, $J = 11/3.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.51 (q, $J = 8$ Hz, 1H, NCHH-21), 2.68 (d/d, $J = 13/3$ Hz, 1H, CHH-8), 3.08 (d/d, $J = 13/11$ Hz, 1H, CHH-8), 3.22–3.61 (kB, 4H, NCHH-21, NCH-24, OCH₂-25), 3.39 (s, 3H, CH₃-26), 3.80 (s, 3H, CH₃-10), 7.40–8.15 (kB, 7H, β -Naphthyl-H). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.5$ (C-22), 25.3, 25.4 (C-4,5), 26.9 (C-23), 29.7, 30.2 (C-3,6), 34.0 (C-8), 37.1 (C-7), 49.9 (C-2), 51.5 (C-10), 55.3 (C-21), 59.1 (C-26), 66.7 (C-24), 76.0 (C-25), 124.7, 126.0, 126.2, 126.6, 127.5, 127.8, 128.7 (tert. C- β -Naphthyl); 133.2, 133.6, 135.1 (quart. C- β -Naphthyl); 163.1 (C-9), 176.3 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3060$ –3020, 2970–2830, 2730, 1730 (C=O), 1680, 1630, 1600, 1575, 1505, 1460, 1445, 1430, 1370, 1350, 1335, 1320, 1305, 1280, 1255, 1230, 1195, 1160, 1120, 1065, 1050, 1020, 965, 945, 910, 860, 825, 790, 750, 670, 620 cm⁻¹. — MS, m/z (%): 423 (4) [M⁺ + 1], 422 (15) [M⁺], 378 (27), 377 (100) [M⁺ - CH₂OCH₃], 308 (47) [M⁺ - C₆H₁₂NO], 127 (21) [C₁₀H₇⁺], 109 (20) [C₆H₉CO⁺], 95 (22) [C₇H₇⁺], 81 (13) [C₆H₅⁺], 70 (10) [C₄H₈N⁺]. — C₂₆H₃₄N₂O₃ (422.6): ber. C 73.90, H 8.11, N 6.63; gef. C 74.05, H 7.93, N 6.60.

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[1-(2-(Methoxycarbonyl)cyclohexylmethyl)-3-phenyl-2-propenylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**9g**): Ausb. 0.50 g (42%), SC (E/P 1:4), de > 94% (¹³C-NMR), E/Z 20:1 (¹³C-NMR), $[\alpha]_D^{25} = +640$ ($c = 0.62$, CHCl₃). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.93$ –2.12 (kB, 13H, CH₂-3,4,5,6,18,19, CH-7), 2.17 (t/d, $J = 11.5/3.5$ Hz, 1H, CH-2),

2.38 (d/d, $J = 12.5/3$ Hz, 1H, CHH-8), 2.46 (d/t, $J = 8.5/8$ Hz, 1H, NCHH-17), 2.77 (d/d, $J = 12.5/11.5$ Hz, 1H, CHH-8), 3.26 (m, 1H, NCHH-17), 3.28 (m, 1H, OCHH-21), 3.34 (s, 3H, CH₃-22), 3.43 (m, 1H, NCH-20), 3.47 (d/d, $J = 8.5/4$ Hz, 1H, OCHH-21), 3.77 (s, 3H, CH₃-10), 6.77 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H, CH-12), 7.03 (d, $J = 16.6$ Hz, 1H, CH-11), 7.2–7.4 (kB, 3H; ArH-15,15',16), 7.52 (m, 2H, ArH-14,14'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.8$ (C-18), 25.4, 25.5 (C-4,5), 27.0 (C-19), 29.9, 30.3 (C-3,6), 33.4 (C-8), 38.0 (C-7), 50.1 (C-2), 51.5 (C-10), 55.9 (C-17), 59.0 (C-22), 66.6 (C-20), 75.8 (C-21), 126.9 (C-14,14'), 128.0 (C-11/12/16), 128.3 (C-11/12/16), 128.6 (C-15,15'), 133.3 (C-11/12/16), 136.9 (C-13), 162.4 (C-9), 176.4 (C-1). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3100$ –3030, 2930, 2860, 2740, 1730 (C=O), 1630 (C=N), 1600, 1580, 1565, 1500, 1450, 1370, 1335, 1325, 1280, 1255, 1230, 1200, 1160, 1110, 1060, 1015, 970, 910, 900, 870, 830, 815, 790, 755, 695, 670, 625 cm⁻¹. — MS, m/z (%): 400 (1) [M⁺ + 2], 399 (6) [M⁺ + 1], 398 (21) [M⁺], 354 (27), 353 (100) [M⁺ - CH₂OCH₃], 284 (20) [M⁺ - C₆H₁₂NO], 114 (9) [C₆H₁₂NO⁺], 109 (23) [C₆H₉CO⁺], 103 (20) [C₇H₂C₆H₅⁺], 95 (19) [C₇H₇⁺], 81 (14) [C₆H₅⁺], 77 (10) [C₄H₈⁺], 70 (13) [C₄H₈N⁺]. — C₂₃H₃₄N₂O₃ (398.6): ber. C 72.33, H 8.60, N 7.03; gef. C 71.64, H 8.82, N 6.90.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-(2-Oxopropyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (**5a**): Ausb. 1.15 g (58%), SC (E/P 1:3), $[\alpha]_D^{25} = +25.5$ ($c = 1.29$, CHCl₃), de > 98% (GC), ee = 96.4% (FS CYCLODEX β /P). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (m, 1H, CH₂-6ax), 1.14–1.40 (kB, 2H, CH₂-4,5ax), 1.50 (q/d, $J = 12/3.5$ Hz, 1H, CH₂-3ax), 1.66–1.85 (kB, 3H, CH₂-4,5,6eq), 1.91 (m, 1H, CH₂-3eq), 2.11 (s, 3H, CH₃-11), 2.03–2.16 (kB, 5H, CH₃-11, CH-2,7), 2.19 (d/d, $J = 15.5/8$ Hz, 1H, CHH-8), 2.46 (d/d, $J = 15.5/3.5$ Hz, 1H, CHH-8), 3.65 (s, 3H, CH₃-10). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.3, 25.5$ (C-4,5), 29.8 (C-3), 30.2 (C-11), 31.9 (C-6), 35.2 (C-7), 49.2 (C-8), 49.3 (C-2), 51.4 (C-10), 175.8 (C-1), 207.5 (C-9). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2990, 2930, 2850, 1725$ (2 C=O), 1450, 1430, 1360, 1320, 1255, 1230, 1190, 1160, 1115, 1080, 1050, 1020 cm⁻¹. — MS, m/z (%): 198 (2) [M⁺], 167 (12) [M⁺ - OCH₃], 141 (92) [M⁺ - H₂CC(O)CH₃], 109 (45) [C₆H₉CO⁺], 81 (85) [C₆H₅⁺], 43 (100) [C(O)CH₃]. — C₁₁H₁₈O₃ (198.3): ber. C 66.64, H 9.15; gef. C 66.36, H 9.26.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-(2-Oxohexyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (**5b**): Ausb. 0.24 g (43%), SC (E/P 1:2), $[\alpha]_D^{25} = +22.4$ ($c = 0.92$, CHCl₃), de > 97% (GC), ee = 96.3% (FS CYCLODEX β /P). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃-14), 0.95 (m, 1H, CH₂-6ax), 1.14–1.40 (kB, 4H, CH₂-13, CH₂-4,5ax), 1.30 (sext, $J = 7$ Hz, CH₂-13), 1.42–1.58 (kB, 3H, CH₂-12, CH₂-3ax), 1.52 (quint, $J = 7$ Hz, CH₂-12), 1.58–1.83 (kB, 3H, CH₂-4,5,6eq), 1.90 (m, 1H, CH₂-3eq), 2.04–2.24 (kB, 3H, CH-2,7, CHH-8), 2.36 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂-11), 2.33–2.45 (m, 1H, CHH-8), 3.65 (s, 3H, CH₃-10). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 13.9$ (C-14), 22.3 (C-13), 25.3, 25.5, 25.9 (C-4,5,12), 29.9 (C-3), 31.9 (C-6), 35.2 (C-7), 42.8 (C-11), 48.1 (C-8), 49.3 (C-2), 51.5 (C-10), 175.9 (C-1), 209.9 (C-9). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2930, 2850, 1725$ (2 C=O), 1445, 1430, 1405, 1370, 1320, 1285, 1250, 1190, 1160, 1120, 1070, 1040, 1020 cm⁻¹. — MS, m/z (%): 241 (1) [M⁺ + 1], 240 (5) [M⁺], 209 (13) [M⁺ - OCH₃], 155 (33) [M⁺ - C(O)C₄H₉], 141 (100) [H₂CC(O)C₄H₉⁺], 109 (43) [C₆H₉CO⁺], 85 (70) [C(O)C₄H₉⁺], 57 (65) [C₄H₉⁺]. — C₁₄H₂₄O₃ (240.4): ber. C 69.96, H 10.07; gef. C 70.11, H 10.18.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-(4-Methyl-2-oxopentyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (**5c**): Ausb. 0.19 g (35%), SC (E/P 1:4), $[\alpha]_D^{25} = +17.8$ ($c = 1.44$, CHCl₃), de > 97% (GC), ee = 97.1% (FS CYCLODEX β /P). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.91/0.92$ (2 d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH₃-13,14), 0.95 (m, 1H, CH₂-6ax), 1.15–1.41 (kB, 2H, CH₂-4,5ax), 1.50 (q/d, $J = 11.5/3.5$ Hz, 1H, CH₂-3ax), 1.64–1.85 (kB, 3H, CH₂-4,5,6eq), 1.90 (m, 1H, CH₂-3eq), 2.02–2.22 (kB, 4H, CH-2,7, CHH-8, CH-12), 2.25 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, CH₂-11), 2.39 (d/d, $J = 12/2.5$ Hz, 1H, CHH-8). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 22.5, 22.6$ (C-13,14), 24.5 (C-12), 25.3, 25.5 (C-4,5), 29.9 (C-3), 31.8 (C-6), 35.1 (C-7), 48.6 (C-8), 49.3 (C-2), 51.5 (C-10), 52.1 (C-11), 175.9 (C-1), 209.5 (C-9). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2940, 2850, 1730$ (2 C=O), 1460, 1445, 1430, 1365, 1320, 1290, 1255, 1240, 1190, 1160, 1120, 1065, 1040, 1015, 915 (m) cm⁻¹. — MS, m/z (%): 241 (2) [M⁺ + 1], 240 (9) [M⁺], 209 (12) [M⁺ - OCH₃], 183 (21) [M⁺ - C₄H₉], 155 (28) [M⁺ - C(O)C₄H₉], 141 (100) [M⁺ - CH₂C(O)C₄H₉], 85 (75) [C(O)C₄H₉⁺], 57 (70) [C₄H₉⁺]. — C₁₄H₂₄O₃ (240.4): ber. C 69.96, H 10.07; gef. C 69.75, H 10.13.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-Phenacylcyclohexancarbonsäure-methylester (**5d**): Ausb. 0.80 g (61%), SC (E/P 1:3), $[\alpha]_D^{25} = +26.6$ ($c = 1.03$, CHCl₃), Schmp. 57 °C, de > 97% (GC), ee > 91% [¹H-NMR-Shift, Eu(hfc)₃]. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, Zuordnung über 2D-NMR): $\delta = 1.04$ (q/d, $J = 12/3.5$ Hz, 1H, CH₂-6ax), 1.16–1.38 (kB, 2H, CH₂-4,5ax), 1.52 (q/d, $J = 12/3.5$ Hz, 1H,

CH₂-3ax), 1.64–1.89 (kB, 3H, CH₂-4,5,6eq), 1.95 (m, 1H, CH₂-3eq), 2.21 (t/d, *J* = 11/3.5 Hz, 1H, CH-2ax), 2.32 (m, 1H, CH-7ax), 2.64 (d/d, *J* = 15.5/8.7 Hz, 1H, CHH-8), 3.08 (d/d, *J* = 15.5/3.5 Hz, 1H, CHH-8), 3.64 (s, 3H, CH₃-10), 7.4–7.6 (kB, 3H, ArH-12,12',13), 7.97 (m, 2H, ArH-11,11'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, Zuordnung über 2D-NMR): δ = 25.3, 25.4 (C-4,5), 30.0 (C-3), 31.7 (C-6), 35.8 (C-7), 44.2 (C-8), 49.5 (C-2), 51.5 (C-10), 128.2, 128.5 (C-12,12',13,13'), 132.9 (C-14), 137.0 (C-11), 175.9 (C-1), 199.1 (C-9). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2960, 2930, 2850, 1715 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1595 (C=C), 1580 (C=C), 1450, 1435, 1370, 1335, 1320, 1290, 1270, 1255, 1250, 1200, 1180, 1160, 1020, 700, 615 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 261 (1) [M⁺ + 1], 260 (4) [M⁺], 229 (5) [M⁺ – OCH₃], 120 (82) [H₂CC(OH)C₆H₅⁺], 105 (100) [C(O)C₆H₅⁺]. – C₁₆H₂₀O₃ (260.3): ber. C 73.82, H 7.74; gef. C 73.73, H 7.62.

(+)-/(1*S*,2*R*)-2-(4-Bromphenacyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (5e): Ausb. 0.33 g (61%), SC (E/P 1:2), Schmp. 51 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +15.2 (*c* = 1.40, CHCl₃), de > 98% (GC), ee > 93% [¹H-NMR-Shift, Eu(hfc)₃]. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (q/d, *J* = 12/3.5 Hz, 1H, CH₂-6ax), 1.16–1.38 (kB, 2H, CH₂-4,5ax), 1.51 (q/d, *J* = 12/3.5 Hz, 1H, CH₂-3ax), 1.64–1.86 (kB, 3H, CH₂-4,5,6eq), 1.95 (m, 1H, CH₂-3eq), 2.19 (t/d, *J* = 11/3.5 Hz, 1H, CH-2ax), 2.27 (m, 1H, CH-7ax), 2.59 (d/d, *J* = 15.5/8.7 Hz, 1H, CHH-8), 3.06 (d/d, *J* = 15.5/3.7 Hz, 1H, CHH-8), 3.65 (s, 3H, CH₃-10), 7.60 (d/t, *J* = 8.7/2 Hz, 2H, ArH-13,13'), 7.84 (d/t, *J* = 8.7/2 Hz, 2H, ArH-12,12'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.3, 25.4 (C-4,5), 30.0 (C-3), 31.7 (C-6), 35.8 (C-7), 44.2 (C-8), 49.4 (C-2), 51.5 (C-10), 128.1 (C-14), 129.8 (C-12,12'), 131.8 (C-13,13'), 135.7 (C-11), 175.9 (C-1), 198.0 (C-9). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3070, 2940, 2850, 1720 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1585 (C=C), 1565 (C=C), 1485, 1440, 1395, 1370, 1335, 1320, 1310, 1290, 1275, 1255, 1195, 1180, 1160, 1125, 1070, 1045, 1030, 1010 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 340/338 (2) [M⁺ + 1], 339/337 (9) [M⁺], 309/307 (5) [M⁺ – OCH₃], 200/198 (100) [H₂CC(OH)C₆H₄Br⁺], 185/183 (95) [C(O)C₆H₄Br⁺], 157/155 (30) [C₆H₄Br⁺]. – C₁₆H₁₉O₃ (339.2): ber. C 56.65, H 5.65; gef. C 56.63, H 5.70.

(+)-/(1*S*,2*R*)-2-[2-(2-Naphthyl)-2-oxoethyl]cyclohexancarbonsäure-methylester (5f): Ausb. 1.15 g (39%), SC (E/P 1:3), Schmp. 71–72 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +33.0 (*c* = 1.26, CHCl₃), de = 94% (Roh-GC), > 96% (GC, nach Chromatographie), ee > 92% [¹H-NMR-Shift, Eu(hfc)₃]. – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04 (q/d, *J* = 12/3.5 Hz, 1H, CH₂-6ax), 1.16–1.38 (kB, 2H, CH₂-4,5ax), 1.53 (q/d, *J* = 12/3.5 Hz, 1H, CH₂-3ax), 1.61–1.81 (kB, 2H, CH₂-4,5eq), 1.87 (m, 1H, CH₂-6eq), 1.96 (m, 1H, CH₂-3eq), 2.25 (t/d, *J* = 11/3.5 Hz, 1H, CH-2ax), 2.39 (m, 1H, CH-7ax), 2.75 (d/d, *J* = 15.5/9 Hz, 1H, CHH-8), 3.21 (d/d, *J* = 15.5/3.7 Hz, 1H, CHH-8), 3.67 (s, 3H, CH₃-10), 7.55 (quint/d, *J* = 7/2 Hz, 2H, ArH-15,16), 7.85 (t br, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH-14,17), 7.97 (d/d, *J* = 7.5/1.3 Hz, 1H, ArH-20), 8.04 (d/d, *J* = 8.5/1.5 Hz, 1H, ArH-19), 8.50 (s br, 1H, ArH-12). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.3, 25.4 (C-4,5), 30.0 (C-3), 31.7 (C-6), 36.1 (C-7), 44.3 (C-8), 49.6 (C-2), 51.6 (C-10), 124.0 (C-20), 126.7 (C-15), 127.7 (C-17), 128.4 (C-16,19), 129.6 (C-14), 130.0 (C-12), 132.5 (C-18), 134.3 (C-11), 135.5 (C-15), 176.0 (C-1), 199.1 (C-9). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2960, 2930, 2860, 1730 (C=O, Ester), 1675 (C=O, Keton), 1630 (C=C), 1600 (C=C), 1580 (C=C), 1470, 1450, 1435, 1375, 1350, 1335, 1315, 1300, 1275, 1260, 1235, 1190, 1155, 1125, 1105, 1005, 835, 820 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 311 (2.5) [M⁺ + 1], 310 (11) [M⁺], 279 (3) [M⁺ – OCH₃], 170 (100) [H₂CC(OH)C₁₀H₇⁺], 155 (51) [C(O)C₁₀H₇⁺], 127 (37) [C₁₀H₇⁺]. – C₂₀H₂₂O₃ (310.4): ber. C 77.39, H 7.14; gef. C 77.19, H 7.07.

(+)-/(1*S*,2*R*)-2-Phenacylcyclopropan-carbonsäure-methylester (6a): Ausb. 0.20 g (30%), SC (E/P 1:3), Schmp. 61–62 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +79.0 (*c* = 0.40, CHCl₃), de ≥ 94% (¹H/¹³C-NMR). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.84 (d/d/d, *J* = 8.0/6.5/4.7 Hz, 1H, CH-2), 1.32 (d/t, *J* = 9.0/4.7 Hz, 1H, CHH-3), 1.53 (d/t, *J* = 8.0/4.7 Hz, 1H, CHH-3), 1.84 (d/q/d, *J* = 9.0/6.7/4.7 Hz, 1H, CH-4), 2.93 (d/d, *J* = 17/6.7 Hz, 1H, CHH-5), 3.05 (d/d, *J* = 17.1/6.7 Hz, 1H, CHH-5), 3.67 (s, 3H, OCH₃-7), 7.4–7.6 (kB, 3H, ArH-10,10',11), 7.92 (m, 2H, ArH-9,9'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.9 (C-3), 17.7, 19.9 (C-2,4), 41.9 (C-5), 51.7 (C-7), 128.1, 128.7 (C-9,9',10,10'), 133.2 (C-11), 136.5 (C-8), 174.1 (C-1), 198.1 (C-6). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100–2980, 2950, 2900, 2850, 1725 (C=O, Ester), 1685 (C=O, Keton), 1600, 1580, 1450, 1440, 1420, 1400, 1325, 1250, 1210, 1180, 1105, 1080, 1050, 1030, 1005, 755 (s), 745 (s), 695 (s) cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 218 (3) [M⁺], 187 (3) [M⁺ – OCH₃], 105 (100) [C₆H₅CO⁺]. – C₁₃H₁₄O₃ (218.3): ber. C 71.54, H 6.47; gef. C 71.38, H 6.66.

(+)-/(1*S*,2*R*)-2-(4-Bromphenacyl)cyclopropan-carbonsäure-methylester (6b): Ausb. 0.35 g (39%), SC (E/P 1:3), Schmp. 55–57 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +71.3 (*c*

= 0.79, CHCl₃), de > 92% (¹H/¹³C-NMR). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.83 (d/d/d, *J* = 8.0/6.5/4.3 Hz, 1H, CH-2), 1.32 (d/t, *J* = 9.0/4.3 Hz, 1H, CHH-3), 1.52 (d/t, *J* = 8.0/4.3 Hz, 1H, CHH-3), 1.81 (d/q/d, *J* = 9.0/6.7/4.7 Hz, 1H, CH-4), 2.91 (d/d, *J* = 17.1/6.7 Hz, 1H, CHH-5), 3.00 (d/d, *J* = 17.1/6.7 Hz, 1H, CHH-5), 3.67 (s, 3H, OCH₃-7), 7.59 (d/t, *J* = 8.7/2 Hz, 2H, ArH-10,10'), 7.78 (d/t, *J* = 8.7/2 Hz, 2H, ArH-9,9'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 14.9 (C-3), 17.5, 19.8 (C-2,4), 41.9 (C-5), 51.8 (C-7), 128.4 (C-11), 129.6, 132.0 (C-9,9',10,10'), 135.2 (C-8), 174.0 (C-1), 197.0 (C-6). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3090–3010, 2950, 2900, 2850, 1725 (C=O, Ester), 1685 (C=O, Keton), 1585, 1570, 1485, 1450, 1435, 1400, 1350, 1310, 1275, 1210, 1170, 1070, 1040, 1000, 965, 935, 870 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 298/296 (4) [M⁺], 267/265 (3) [M⁺ – OCH₃], 185/183 (100) [C(O)C₆H₄Br⁺], 157/155 (20) [C₆H₄Br⁺]. – C₁₃H₁₃BrO₃ (297.1): ber. C 52.55, H 4.41; gef. C 52.46, H 4.44.

(E)-(-)-/(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{2-[2-(Methoxycarbonyl)cycloheptyl]-1-phenylethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (11a): Ausb. 0.25 g (22%), SC (E/P 1:5), Schmp. 45.5–47 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +402 (*c* = 1.81, CHCl₃), de ≥ 95% (¹H/¹³C-NMR). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.04–1.96 (kB, 13H, CH₂-3,4,5,6,7,17, CHH-18), 2.00–2.17 (kB, 2H, CHH-18, CH-8), 2.30 (m, 1H, CH-2), 2.41 (d/d, *J* = 14/3.5 Hz, 1H, CHH-9), 2.49 (q, *J* = 8.5 Hz, 1H, NCHH-16), 3.11 (d/d, *J* = 14/11.5 Hz, 1H, CHH-9), 3.23 (d/d/d, *J* = 9.5/7/4.5 Hz, 1H, NCHH-16), 3.28 (d/d, *J* = 9/7 Hz, 1H, OCHH-20), 3.37 (s, 3H, CH₃-21), 3.46 (m, 1H, NCH-19), 3.52 (d/d, *J* = 9/4 Hz, 1H, OCHH-20), 3.73 (s, 3H, CH₃-11), 7.27–7.39 (kB, 3H, ArH-14,14',15), 7.62 (m, 2H, ArH-13,13'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22.5 (C-17), 25.6, 26.7, 27.0, 29.3, 29.5, 30.1 (C-3,4,5,6,7,18); 34.7 (C-9), 38.7 (C-8), 51.5 (C-11), 51.7 (C-2), 55.2 (C-16), 59.1 (C-21), 66.4 (C-19), 76.1 (C-20), 127.0 (C-14,14'), 128.2 (C-13,13'), 128.6 (C-15), 137.9 (C-12), 164.5 (C-10), 177.0 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3020, 2920, 2850, 2730, 1730 (C=O), 1605, 1570, 1495, 1460, 1445, 1435, 1375, 1350, 1340, 1310, 1275, 1265, 1250, 1200, 1160, 1120, 1100, 1070, 1050, 1020, 1000, 965, 915, 770, 735, 700, 645 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 387 (3) [M⁺ + 1], 386 (10) [M⁺], 341 (100) [M⁺ – CH₂OCH₃], 272 (23) [M⁺ – C₆H₁₂NO], 70 (10) [C₄H₈N⁺]. – C₂₃H₃₄N₂O₃ (386.5): ber. C 71.47, H 8.87, N 7.25; gef. C 68.76, H 8.56, N 7.01.

(E)-(-)-/(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-{1-(4-Bromphenyl)-2-[2-(methoxycarbonyl)cycloheptyl]ethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (11b): Ausb. 0.68 g (49%), SC (E/P 1:4), Schmp. 44–45 °C, $[\alpha]_D^{20}$ = +465 (*c* = 2.36, CHCl₃), de ≥ 96% (¹H/¹³C-NMR). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.05–2.0 (kB, 13H, CH₂-3,4,5,6,7,17, CHH-18), 2.00–2.15 (kB, 2H, CHH-18, CH-8), 2.29 (m, 1H, CH-2), 2.36 (d/d, *J* = 14/3 Hz, 1H, CHH-9), 2.48 (q, *J* = 8.5 Hz, 1H, NCHH-16), 3.06 (d/d, *J* = 14/11.5 Hz, 1H, CHH-9), 3.20–3.31 (kB, 2H, OCHH-20, NCHH-16), 3.37 (s, 3H, CH₃-21), 3.42–3.53 (kB, 2H, NCH-19, OCHH-20), 3.73 (s, 3H, CH₃-11), 7.50 (m, 4H, ArH-13,13',14,14'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22.7 (C-17); 25.7, 26.6, 27.0, 29.2, 29.5, 30.2 (C-3,4,5,6,7,18); 34.7 (C-9), 38.7 (C-8), 51.62, 51.66 (C-2,11), 55.4 (C-16), 59.1 (C-21), 66.6 (C-19), 76.1 (C-20), 122.8 (C-15), 128.6 (C-13,13'), 131.4 (C-14,14'), 136.9 (C-12), 162.4 (C-10), 177.1 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3060, 2920, 2850, 2820, 2720, 1730 (C=O), 1690, 1590, 1555, 1485, 1460, 1445, 1430, 1390, 1375, 1350, 1335, 1310, 1265, 1245, 1195, 1160, 1110, 1070, 1050, 1040, 1025, 1010, 965, 910, 825, 720 (m) cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 467/465 (2) [M⁺ + 1], 466/464 (8) [M⁺], 421/419 (75) [M⁺ – CH₂OCH₃], 352/350 (13) [M⁺ – C₆H₁₂NO], 70 (16) [C₄H₈N⁺], 28 (100) [CO⁺, C₂H₄⁺]. – C₂₃H₃₃BrN₂O₃ (465.4): ber. C 59.35, H 7.15, N 6.02; gef. C 59.06, H 7.05, N 6.30.

(E)-(-)-/(2*S*,3'*R*)-1-{8-Brom-3-[(methoxycarbonyl)methyl]-1-phenylethylidenamino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (11c): Ausb. 0.90 g (64%), SC (E/P 1:3), $[\alpha]_D^{20}$ = +384 (*c* = 0.71, CHCl₃), de ≥ 95% (¹H/¹³C-NMR). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.90–1.3 (kB, 6H, CH₂-4,5,6), 1.6–2.24 (kB, 8H, CH₂-7,17,18, CH-3, CHH-2), 2.33 (t, *J* = 10 Hz, 1H, CHH-2), 2.54 (q, *J* = 8.5 Hz, 1H, NCHH-16), 2.70 (d/d, *J* = 14/4.5 Hz, 1H, CHH-9), 3.00 (d/d, *J* = 14/9 Hz, 1H, CHH-9), 3.21–3.33 (kB, 2H, NCHH-16, OCHH-20), 3.29 (t, *J* = 7 Hz, 2H, CH₂-8); 3.38 (s, 3H, CH₃-21), 3.47 (m, 1H, NCH-19), 3.53 (d/d, *J* = 8.5/4 Hz, 1H, OCHH-20), 3.67 (s, 3H, CH₃-11), 7.28–7.39 (kB, 3H, ArH-14,14',15), 7.63–7.69 (m, 2H, ArH-13,13'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22.6 (C-17), 25.2 (C-5/6), 27.1 (C-18), 28.0 (C-5/6), 32.5 (C-3); 32.5, 32.7, 33.6, 33.9 (C-4,7,8,9); 38.7 (C-2), 51.4 (C-11), 55.2 (C-16), 59.1 (C-21), 66.6 (C-19), 76.1 (C-20), 126.9 (C-14,14'), 128.3 (C-13,13'), 128.7 (C-15), 138.2 (C-12), 163.8 (C-10), 173.3 (C-1). – IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3020, 2930, 2860, 2730, 1735 (C=O), 1610 (C=N), 1570, 1495, 1460, 1445, 1435, 1415, 1375, 1350, 1340, 1315, 1285, 1250, 1200, 1160, 1125, 1100, 1070, 1025, 1010, 970, 770 (m), 700 (s) cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 469/467 (2) [M⁺ + 1], 468/466

(5) $[M^+]$, 423/421 (100) $[M^+ - CH_2OCH_3]$, 354/352 (30) $[M^+ - C_6H_5NO]$, 77 (26) $[C_6H_5^+]$, 70 (24) $[C_4H_8N^+]$. — $C_{23}H_{35}BrN_2O_3$ (467.5): ber. C 59.10, H 7.55, N 5.99; gef. C 59.45, H 7.52, N 6.03.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-Phenacylcycloheptancarbonsäure-methylester (7a): Ausb. 0.24 g (29%), SC (E/P 1:4), Schmp. 54–55°C, $[\alpha]_D^{25} = +9.4$ ($c = 1.51$, $CHCl_3$), $d_e \geq 97\%$ ($^1H/^{13}C$ -NMR), $ee > 95\%$ (^{13}C -NMR des Hydrazons). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.37$ – 1.87 (kB, 10H, CH_2 -3,4,5,6,7), 2.43 (d/t, $J = 10/5.5$ Hz, 1H, CH-2), 2.69 (m, 1H, CH-8), 2.84 (d/d, $J = 15.8/9$ Hz, 1H, CHH -9), 2.97 (d/d, $J = 15.8/4$ Hz, 1H, CHH -9), 3.66 (s, 3H, CH_3 -11), 7.4–7.6 (kB, 3H, ArH-14,14',15), 7.95 (m, 2H, ArH-13,13'). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 26.0$, 26.3, 29.2, 30.1, 31.8 (C-3,4,5,6,7), 37.4 (C-8), 45.0 (C-9), 51.1 (C-2), 51.6 (C-11), 128.2, 128.5 (C-13,13',14,14'), 132.9 (C-15), 137.1 (C-12), 176.9 (C-1), 199.3 (C-10). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090$ – 2990 , 2940–2850, 1720 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1600, 1580, 1460, 1450, 1430, 1410, 1380, 1360, 1320, 1305, 1285, 1255, 1210, 1200, 1170, 1155, 1125, 1060, 1000, 980, 845, 755, 695 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 274 (3) $[M^+]$, 243 (5) $[M^+ - OCH_3]$, 120 (93) $[CH_2C(OH)C_6H_5^+]$, 105 (100) $[C(O)C_6H_5^+]$. — $C_{17}H_{22}O_3$ (274.4): ber. C 74.42, H 8.08; gef. C 74.52, H 8.16.

(+)-(1*S*,2*R*)-2-(4-Bromphenacyl)cycloheptancarbonsäure-methylester (7b): Ausb. 0.48 g (45%), SC (E/P 1:4), Schmp. 28–29°C, $[\alpha]_D^{25} = +5.3$ ($c = 1.50$, $CHCl_3$), $d_e > 95\%$ ($^1H/^{13}C$ -NMR), $ee > 95\%$ (^{13}C -NMR des Hydrazons). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.36$ – 1.87 (kB, 10H, CH_2 -3,4,5,6,7), 2.40 (m, 1H, CH-2), 2.61 (m, 1H, CH-8), 2.77 (d/d, $J = 15.7/9$ Hz, 1H, CHH -9), 2.94 (d/d, $J = 15.7/3.7$ Hz, 1H, CHH -9), 3.67 (s, 3H, CH_3 -11), 7.60 (d/t, $J = 8.4/2.4$ Hz, 2H, ArH-14,14'), 7.82 (d/t, $J = 8.4/2.4$ Hz, 2H, ArH-13,13'). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 26.0$, 26.2, 29.1, 30.1, 31.7 (C-3,4,5,6,7), 37.4 (C-8), 45.1 (C-9), 51.1 (C-2), 51.7 (C-11), 128.1 (C-15), 129.8 (C-13,13'), 131.9 (C-14,14'), 135.8 (C-12), 176.9 (C-1), 198.3 (C-10). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090$ – 3005 , 2920, 2860, 1725 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1585, 1570, 1485, 1465, 1450, 1435, 1425, 1410, 1395, 1370, 1305, 1290, 1270, 1255, 1245, 1210, 1175, 1160, 1110, 1075, 1040, 1025, 1010, 995, 930, 815, 790 (m) cm^{-1} . — MS, m/z (%): 355/353 (1) $[M^+ + 1]$, 354/352 (4) $[M^+]$, 323/321 (39) $[M^+ - OCH_3]$, 200/198 (65) $[CH_2C(OH)C_6H_4Br^+]$, 185/183 (50) $[C(O)C_6H_4Br^+]$, 28 (100) $[CO^+]$, $C_2H_4^+$. — $C_{17}H_{21}BrO_3$ (353.3): ber. C 57.80, H 5.99; gef. C 57.60, H 6.11.

(+)-(3*R*)-8-Brom-3-phenacyloctansäure-methylester (12): Ausb. 0.45 g (47%), SC (E/P 1:1), $[\alpha]_D^{25} = +0.54$ ($c = 1.85$, $CHCl_3$), $d_e \geq 98\%$ ($^1H/^{13}C$ -NMR), $ee > 95\%$ (^{13}C -NMR des Hydrazons). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.30$ – 1.48 (kB, 6H, CH_2 -5,6,7), 1.83 (m, 2H, CH_2 -4), 2.38 (d/d, $J = 15.5/7.5$ Hz, 1H, CHH -2), 2.44 (d/d, $J = 15.5/6$ Hz, 1H, CHH -2), 2.57 (m, 1H, CH-3), 2.94 (d/d, $J = 16.8/6.4$ Hz, 1H, CHH -9), 3.09 (d/d, $J = 16.8/6.7$ Hz, 1H, CHH -9), 3.37 (t, $J = 7$ Hz, 2H, $BrCH_2$ -8), 3.64 (s, 3H, CH_3 -11), 7.4–7.6 (kB, 3H, ArH-14,14',15), 7.96 (m, 2H, ArH-13,13'). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 25.9$ (C-5), 28.1 (C-9), 31.2 (C-2), 32.6 (C-7), 33.7, 33.9 (C-4,8), 38.3 (C-2), 42.6 (C-9), 51.4 (C-11), 128.0 (C-14,14'), 128.5 (C-13,13'), 133.0 (C-15), 137.1 (C-12), 173.0 (C-1), 199.2 (C-10). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3060$ – 3000 , 2930, 2860, 1735 (C=O, Ester), 1685 (C=O, Keton), 1600, 1580, 1460, 1450, 1435, 1410, 1375, 1320, 1270, 1250, 1215, 1180, 1160, 1015 (s), 695 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 356/354 (1) $[M^+ + 1]$, 325/323 (1) $[M^+ - OCH_3]$, 120 (85) $[CH_2C(OH)C_6H_5^+]$, 105 (100) $[C_6H_5CO^+]$, 77 (50) $[C_6H_5^+]$. — $C_{17}H_{21}BrO_3$ (355.3): ber. C 57.47, H 6.52; gef. C 57.45, H 6.50.

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-[1-[2-(Methoxycarbonyl)-3-oxocyclopentylmethyl]pentylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (28a): Ausb. 0.24 g (42%), SC (E/P 1:1), E/Z 1:1, $[\alpha]_D^{25} = +80$ ($c = 1.39$, $CHCl_3$). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3 -13), 1.2–1.73 (kB, 6H, CH_2 -12,15,16), 1.73–2.60 (kB, 10H, CH_2 -4,5,10,11, CH-6, $NCHH$ -14), 2.60–3.44 (kB, 7H, CH_2 -7, CH-2, $NCHH$ -14, OCH_2 -18, NCH -17), 3.32 (s, 3H, OCH_3 -19), 3.76 (s, 3H, OCH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): (E/Z)-Isomere: $\delta = 13.9/13.9$ (C-13), 21.9/22.2 (C-15), 22.5/22.9 (C-12), 26.6/26.7 (C-11), 27.2/27.3 (C-16), 28.4/29.6 (C-5), 35.7/38.2 (C-4/7), 36.7/38.3 (C-6), 38.3/40.6 (C-4/7), 42.9/46.8 (C-10), 52.4/52.4 (C-9), 55.0/55.0 (C-14), 59.0/59.1 (C-19), 61.1/61.3 (C-2), 66.0/66.2 (C-17), 75.2/75.7 (C-18), 166.9/169.4 (C-8), 169.1/169.3 (C-1), 210.7/211.3 (C-3). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2955$, 2930, 2875, 1760, 1730, 1660, 1605, 1460, 1435, 1410, 1380, 1345, 1270, 1200, 1125, 1045, 1015, 1000, 980, 920, 780, 735 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 352 (2) $[M^+]$, 307 (6) $[M^+ - CH_2OCH_3]$, 141 (100) $[C_7H_7O_3^+]$, 70 (10) $[C_4H_8N^+]$. — $C_{19}H_{32}N_2O_3$ (352.5): ber. C 64.75, H 9.15, N 7.95; gef. C 64.96, H 9.19, N 7.97.

(*Z*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-[1-[2-(Methoxycarbonyl)-3-oxocyclopentylmethyl]-3-methylbutylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (28b): Ausb. 0.52

g (37%), SC (E/P 1:1), $[\alpha]_D^{25} = +125.1$ ($c = 1.12$, $CHCl_3$). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.92$ (2 d, $J = 6.4$ Hz, 6H, CH_3 -12,13), 1.45–1.88 (kB, 4H, CH_2 -15,16), 1.88–2.54 (kB, 9H, CH_2 -4,5,10, CH-6,11, $NCHH$ -14), 2.8–3.45 (kB, 7H, CH_2 -7, $NCHH$ -14, CH-2, NCH -17, OCH_2 -18), 3.31 (s, 3H, OCH_3 -19), 3.77 (s, 3H, OCH_3 -9). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 21.9$ (C-15), 23.0 (C-12,13), 26.4 (C-5/16), 26.5 (C-11), 26.7 (C-5/16), 34.7 (C-4), 38.2 (C-7), 38.3 (C-6), 44.7 (C-10), 52.5 (C-9), 55.0 (C-13), 59.0 (C-19), 61.3 (C-2), 66.1 (C-17), 75.2 (C-18), 168.3 (C-8), 169.1 (C-1), 210.7 (C-3). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2955$, 2870, 1760, 1730, 1660, 1620, 1460, 1435, 1410, 1385, 1365, 1345, 1270, 1200, 1165, 1125, 1045, 1015, 1000, 985, 920, 755 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 352 (8) $[M^+]$, 307 (100) $[M^+ - CH_2OCH_3]$, 70 (12) $[C_4H_8N^+]$. — $C_{19}H_{32}N_2O_3$ (352.5): ber. C 64.75, H 9.15, N 7.95; gef. C 64.66, H 9.40, N 8.51.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-[2-[2-(Methoxycarbonyl)-3-oxocyclopentyl]-1-phenylethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (28c): Ausb. 1.10 g (59%), SC (E/P 1:2), $[\alpha]_D^{25} = +401$ ($c = 1.09$, $CHCl_3$). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.42$ – 1.98 (kB, 5H, CH_2 -15,16, CHH -5), 2.0–2.22 (kB, 2H, CHH -5, CHH -4), 2.35 (m, 1H, CHH -4), 2.56 (q, $J = 8.4$ Hz, 1H, CHH -14), 2.77 (m, 1H, CH-6), 2.88–3.06 (kB, 2H, CHH -7), 3.16–3.56 (kB, 5H, CHH -7, CHH -14, NCH -17, OCH_2 -18), 3.37 (s, 3H, OCH_3 -19), 3.75 (s, 3H, OCH_3 -9), 7.36 (kB, 3H, ArH-12,12',13), 7.68 (m, 2H, ArH-11,11'). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.5$ (C-15), 26.0, 26.6 (C-5,16), 33.2, 38.1 (C-4,7), 38.7 (C-6), 52.4 (C-9), 55.4 (C-14), 59.0 (C-19), 61.2 (C-2), 66.7 (C-17), 75.5 (C-18), 126.8 (C-12,12'), 128.5 (C-11,11'), 129.1 (C-13), 137.6 (C-10), 162.4 (C-8), 169.0 (C-1), 210.5 (C-3). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3055$, 2955, 2875, 1755 (C=O), 1730 (C=O), 1660, 1610, 1570, 1495, 1445, 1405, 1345, 1310, 1270, 1225, 1200, 1165, 1125, 1070, 1045, 1020, 1005, 915, 885, 850, 775, 700 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 373 (3) $[M^+ + 1]$, 372 (10) $[M^+]$, 327 (100) $[M^+ - CH_2OCH_3]$, 295 (21) $[M^+ - C_6H_5]$, 109 (13) $[C(O)C_6H_5^+]$, 70 (8) $[C_4H_8N^+]$. — $C_{21}H_{28}N_2O_3$ (372.5): ber. C 67.72, H 7.58, N 7.52; gef. C 68.14, H 7.52, N 7.83.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-[1-(4-Bromphenyl)-2-[2-(methoxycarbonyl)-3-oxocyclopentyl]ethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (28d): Ausb. 0.72 g (53%), SC (E/P 1:2), $[\alpha]_D^{25} = +402$ ($c = 1.04$, $CHCl_3$). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.41$ – 2.0 (kB, 5H, CH_2 -15,16, CHH -5), 2.0–2.24 (kB, 2H, CHH -5, CHH -4), 2.37 (d/d br, $J = 18/8$ Hz, 1H, CHH -4), 2.56 (q, $J = 8.4$ Hz, 1H, $NCHH$ -14), 2.75 (m, 1H, CH-6), 2.92 (d/d, $J = 13.8/4.7$ Hz, 1H, CHH -7), 2.99 (d, $J = 11.1$ Hz, 1H, CH-2), 3.19 (d/d, $J = 13.8/10.1$ Hz, 1H, CHH -7), 3.24–3.56 (kB, 4H, OCH_2 -18, $NCHH$ -14, NCH -17), 3.36 (s, 3H, OCH_3 -19), 3.77 (s, 3H, OCH_3 -9), 7.44–7.64 (kB, 4H, *p*-subst. Aromat). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.7$ (C-15), 26.0, 26.7 (C-5,16), 33.2 (C-4), 38.2 (C-7), 38.7 (C-6), 52.5 (C-9), 55.6 (C-14), 59.1 (C-19), 61.2 (C-2), 66.8 (C-17), 75.6 (C-18), 123.4 (C-13), 128.4 (C-11), 131.7 (C-12), 136.6 (C-10), 160.4 (C-8), 168.9 (C-1), 210.2 (C-3). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 2970$, 2955, 2875, 1755 (C=O), 1730 (C=O), 1660, 1610, 1590, 1560, 1490, 1435, 1390, 1345, 1310, 1270, 1225, 1200, 1120, 1075, 1040, 1010, 915, 885, 830 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 452/450 (9) $[M^+]$, 407/405 (100) $[M^+ - CH_2OCH_3]$. — $C_{21}H_{27}BrN_2O_3$ (451.4): ber. C 55.88, H 6.03, N 6.21; gef. C 56.07, H 6.05, N 6.55.

(*E*)-(+)-(2*S*,1'*R*,2'*R*)-1-[2-[2-(Methoxycarbonyl)-3-oxocyclopentyl]-1-(2-naphthyl)ethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (28e): Ausb. 0.64 g (51%), SC (E/P 1:2), $[\alpha]_D^{25} = +374$ ($c = 1.06$, $CHCl_3$). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.46$ – 2.16 (kB, 6H, CH_2 -15,22, CHH -4,5), 2.25–2.40 (d/d, $J = 18/8$ Hz, 1H, CHH -4), 2.50–2.65 (q, $J = 8.4$ Hz, 1H, $NCHH$ -20), 2.70–3.20 (kB, 3H, CH-2,6, CHH -7), 3.20–3.65 (kB, 5H, CHH -7, OCH_2 -24, $NCHH$ -20, NCH -23), 3.39 (s, 3H, OCH_3 -25), 3.89 (s, 3H, OCH_3 -9), 7.2–8.2 (kB, 7H, ArH- β -Naphthyl). — ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.6$ (C-21), 26.0, 26.7 (C-5,22), 33.2, 38.1 (C-4,7), 38.9 (C-6), 52.4 (C-9), 55.6 (C-20), 59.0 (C-25), 61.2 (C-2), 66.8 (C-23), 75.6 (C-24), 124.4, 126.3, 126.3, 126.5, 127.6, 128.1, 128.5 (tert. C- β -Naphthyl); 133.1, 133.7, 135.0 (quart. C- β -Naphthyl); 161.7 (C-8), 168.9 (C-1), 210.4 (C-3). — IR (neat): $\tilde{\nu} = 3060$, 2955, 2875, 1755 (C=O), 1730 (C=O), 1660, 1600, 1505, 1460, 1435, 1405, 1345, 1315, 1275, 1240, 1225, 1200, 1125, 1040, 1020, 1000, 980, 945, 910, 860, 825, 750 cm^{-1} . — MS, m/z (%): 423 (5) $[M^+ + 1]$, 422 (16) $[M^+]$, 377 (100) $[M^+ - CH_2OCH_3]$, 127 (24) $[C_{10}H_7^+]$, 114 (6) $[C_6H_5NO^+]$, 70 (12) $[C_4H_8N^+]$. — $C_{25}H_{30}N_2O_3$ (422.5): ber. C 71.07, H 7.16, N 6.63; gef. C 71.32, H 6.89, N 6.94.

(-)-(1*R*,5*R*)-2-Oxo-5-(2-oxohexyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (27a): Ausb. 0.18 g (16%), SC (E/P 1:2), Sdp. 100°C/10⁻² mbar, $ds = 90\%$ (1H -NMR), $[\alpha]_D^{25} = -48.8$ ($c = 1.09$, $CHCl_3$). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.91$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3 -13), 1.32 (t/q, $J = 7.4/7.1$ Hz, 2H, CH_2 -12), 1.43–1.62 (kB, 3H, CH_2 -11, CHH -5), 2.28–2.48 (kB, 5H, CH_2 -4,10, CHH -5), 2.55–3.10 (kB, 4H, CH-2,6, CH_3 -7), 3.75 (s, 3H, CH_3 -9). — ^{13}C -

NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (C-13), 22.3 (C-12), 25.8 (C-11), 27.3 (C-5), 36.8 (C-6), 38.3 (C-4), 42.9 (C-10), 46.8 (C-7), 52.4 (C-9), 60.7 (C-2), 169.3 (C-1), 208.9 (C-8), 210.7 (C-3). – IR (neat): ν̄ = 2960, 2935, 2875, 1760, 1730 (br), 1660, 1620, 1460, 1435, 1410, 1380, 1345, 1270, 1235, 1200, 1170, 1130, 1045, 1020, 1000, 980, 920 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 240 (8) [M⁺], 209 (10) [M⁺ – OCH₃], 183 (22) [M⁺ – C₄H₉], 141 (78) [M⁺ – CH₂C(O)C₄H₉], 123 (22) [C₇H₇O₂⁺], 85 (81) [C(O)C₄H₉⁺], 41 (100) [C₃H₅⁺]. – C₁₃H₂₀O₄ (240.3); ber. C 64.98, H 8.39; gef. C 64.85, H 8.50.

(–)-(1*R*,5*R*)-2-Oxo-5-(4-methyl-2-oxopentyl)cyclopentancarbonsäuremethylester (**27b**): Ausb. 0.17 g (14%), SC (E/P 1:1), Sdp. = 90°C/10⁻² mbar, ds = 68% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = –43.6 (c = 1.37, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.92 (2 d, *J* = 6.4 Hz, 6H, CH₃-12,13), 1.48–1.58 (m, 1H, CHH-5), 2.06–2.22 (m, 1H, CH-11), 2.22–2.57 (kB, 5H, CH₂-4,10, CHH-5), 2.57–3.2 (kB, 3H, CH-2,6, CHH-7), 3.5 (d/d, *J* = 14/7.1 Hz, 1H, CHH-7), 3.76 (s, 3H, CH₃-9). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22.5 (C-12/13), 24.6 (C-11), 27.3 (C-6), 38.3 (C-4), 47.4 (C-7), 52.1 (C-10), 52.5 (C-9), 60.7 (C-2), 169.3 (C-1), 208.5 (C-8), 210.7 (C-3). – IR (neat): ν̄ = 2955, 2875, 1760, 1730 (br), 1660, 1620, 1465, 1435, 1410, 1370, 1345, 1270, 1200, 1170, 1145, 1125, 1045, 985, 920, 735 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 240 (16) [M⁺], 183 (29) [M⁺ – C₄H₉], 141 (45) [M⁺ – CH₂C(O)C₄H₉], 109 (55) [C₆H₇O₂⁺], 85 (74) [C(O)C₄H₉⁺], 41 (100) [C₃H₅⁺]. – C₁₃H₂₀O₄ (240.3); ber. C 64.98, H 8.39; gef. C 64.66, H 8.82.

(–)-(1*R*,5*R*)-2-Oxo-5-phenacylcyclopentancarbonsäuremethylester (**27c**): Ausb. 0.21 g (16%), SC (E/P 1:1), ds = 82% (¹H-NMR), Schmp. 80°C, [α]_D²⁵ = –39.0 (c = 1.14, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.48–1.70 (t/d, *J* = 10/3 Hz, 1H, CHH-5), 2.3–2.5 (kB, 3H, CH₂-4, CHH-5), 3.0–3.35 (kB, 4H, CH-2,6, CH₂-7), 3.75 (s, 3H, CH₃-9), 7.47–7.96 (kB, 5H, ArH). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.3 (C-5), 37.1 (C-6), 38.3 (C-4), 42.9 (C-7), 52.4 (C-9), 60.8 (C-2), 128.0 (C-12,12'), 128.7 (C-11,11'), 133.3 (C-13), 136.6 (C-10), 169.3 (C-1), 197.9 (C-8), 210.7 (C-3). – IR (KBr): ν̄ = 3080–2850, 1750, 1720, 1685, 1595, 1580, 1450, 1440, 1400, 1385, 1350, 1315, 1285, 1235, 1225, 1205, 1165, 1140, 1125, 1090, 1025, 995, 935, 755, 695, 575, 515 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 260 (6) [M⁺], 229 (5) [M⁺ – OCH₃], 201 (7) [M⁺ – CO₂CH₃], 141 (20) [M⁺ – C(O)C₆H₅], 120 (18) [CH₂C(OH)C₆H₅⁺], 105 (100) [C(O)C₆H₅⁺], 77 (57) [C₆H₅⁺]. – C₁₅H₁₆O₄ (260.3); ber. C 69.22, H 6.20; gef. C 69.18, H 6.43.

(–)-(1*R*,2*R*)-2-(4-Bromphenyl)-5-oxocyclopentancarbonsäuremethylester (**27d**): Ausb. 0.22 g (16%), SC (E/P 1:1), ds = 81% (¹H-NMR), Schmp. 101°C, [α]_D²⁵ = –27.4 (c = 1.06, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.5–1.68 (m, 1H, CHH-5), 2.3–2.55 (kB, 3H, CH₂-4, CHH-5), 2.97–3.56 (kB, 4H, CH-2,6, CH₂-7), 3.76 (s, 3H, CH₃-9), 7.62–7.82 (kB, 4H, *p*-subst. ArH). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.3 (C-5), 37.0 (C-6), 38.3 (C-4), 42.9 (C-7), 52.5 (C-9), 60.7 (C-2), 128.5 (C-13), 129.6 (C-11,11'), 132.0 (C-12,12'), 135.3 (C-10), 169.2 (C-1), 196.9 (C-8), 210.4 (C-3). – IR (KBr): ν̄ = 3015–2895, 1745, 1725, 1685, 1590, 1570, 1485, 1460, 1450, 1440, 1400, 1375, 1340, 1280, 1230, 1200, 1180, 1165, 1135, 1120, 1090, 1080, 1070, 1030, 1010, 985, 815, 800, 565 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 340/338 (9) [M⁺], 200/198 (20) [CH₂C(O)C₆H₄Br⁺], 185/183 (80/91) [C(O)C₆H₄Br⁺], 157/155 (32) [C₆H₄Br⁺], 141 (74), 140 (94), 123 (100) [C₇H₇O₂⁺], 109 (78) [C₆H₅O₂⁺], 76 (45) [C₆H₄⁺]. – C₁₅H₁₃BrO₄ (339.2); ber. C 53.12, H 4.46; gef. C 52.91, H 4.41.

(–)-(1*R*,2*R*)-2-(2-Naphthyl-2-oxoethyl)-5-oxocyclopentancarbonsäuremethylester (**27e**): Ausb. 0.31 g (20%), SC (E/P 1:1), ds = 83% (¹H-NMR), Schmp. 127°C, [α]_D²⁵ = –17.4 (c = 0.54, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.52–1.74 (m, 1H, CHH-5), 2.2–2.65 (kB, 3H, CH₂-4, CHH-5), 3.05–3.58 (kB, 4H, CH-2,6, CH₂-7), 3.78 (s, 3H, CH₃-9), 7.5–8.5 (kB, 7H, β-Naphthyl-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 27.4 (C-5), 37.3 (C-6), 38.4 (C-4), 43.0 (C-7), 52.5 (C-9), 60.9 (C-2); 123.7, 126.9, 127.8, 128.61, 128.65, 129.6, 129.8 (tert. C-β-Naphthyl); 132.5, 133.9, 135.7 (quart. C-β-Naphthyl); 169.3 (C-1), 197.8 (C-8), 210.6 (C-3). – IR (KBr): ν̄ = 3060–2900, 1745, 1720, 1685, 1630, 1595, 1575, 1455, 1435, 1405, 1380, 1360, 1340, 1280, 1255, 1220, 1200, 1175, 1135, 1090, 1035, 1020, 985, 820, 750 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 311 (5) [M⁺ + 1], 310 (23) [M⁺], 170 (65) [CH₂C(OH)C₁₀H₇⁺], 155 (100) [C(O)C₁₀H₇⁺], 141 (15) [M⁺ – CH₂C(O)C₁₀H₇], 127 (85) [C₁₀H₇⁺]. – C₁₉H₁₈O₄ (310.4); ber. C 73.53, H 5.85; gef. C 73.75, H 5.92.

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-2-(Methoxymethyl)-1-[1-β-methyl-1-[2-(phenylsulfonyl)cyclopentylmethyl]butylidenamino]pyrrolidin (**25a**): Ausb. 0.64 g (51%), SC (E/P 1:2), *E/Z* = 1:3.5, de (*trans*) > 90% (¹³C-NMR), [α]_D²⁵ = +67.9 (c = 1.29, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.84, 0.86 (2 d, *J* = 6.5 Hz, 6H, CH₃-21,22), 1.32 (m, CHH-5,2), 1.45 (m, CHH-5E), 1.55–2.6 (kB,

16H, CH₂-3,4,7,14,15,19, CHH-5, CH-6,20, NCHH-13), 2.79–3.4 (kB, 5H, OCH₂-17, NCH-16, NCHH-13, CH-2), 3.28 (s, OCH₃-18Z), 3.31 (s, OCH₃-18E), 7.5–8.0 (kB, 5H, ArH). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): (*Z*)-Isomer (Hauptisomer): δ = 22.05 (C-14), 22.37, 22.46 (C-21,22), 24.57 (C-4), 26.24 (C-20), 26.55 (C-15), 27.38 (C-3), 32.38 (C-5), 33.70 (C-7, *cis*), 37.48 (C-6), 45.02 (C-19, *trans*), 55.30 (C-13), 59.02 (C-18), 66.00 (C-16), 68.94 (C-2), 75.30 (C-17), 128.61 (C-10,10'), 129.18 (C-11,11'), 133.47 (C-12), 138.88 (C-9), 169.25 (C-8). – (*E*)-Isomer (Unterschubisomer): δ = 22.05 (C-14), 22.41, 22.84 (C-21,22), 24.83 (C-4), 25.52 (C-20), 26.79 (C-15), 28.04 (C-3), 32.86 (C-5), 37.77 (C-6), 39.09, 41.76 (C-7, *trans*/C-19, *cis*); 55.03 (C-13), 59.10 (C-18), 66.18 (C-16), 68.21 (C-2), 75.68 (C-17), 128.53 (C-10,10'), 129.18 (C-11,11'), 133.47 (C-12), 138.88 (C-9), 168.74 (C-8). – IR (neat): ν̄ = 3060, 2950, 2860, 1710, 1620, 1580, 1460, 1445, 1380, 1365, 1300, 1285, 1195, 1175, 1140, 1085, 1065, 1020, 995, 960, 760, 730, 720, 690 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 421 (1) [M⁺ + 1], 420 (3) [M⁺], 375 (100) [M⁺ – CH₂OCH₃], 279 (37) [M⁺ – SO₂C₆H₅], 77 (8) [C₆H₅⁺], 70 (8) [C₄H₈N⁺]. – C₂₃H₃₆N₂O₃S (420.6); ber. C 65.68, H 8.63, N 6.66; gef. C 65.51, H 8.61, N 6.86.

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-1-[1-(4-Bromphenyl)-2-[2-(phenylsulfonyl)cyclopentyl]ethylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**25b**): Ausb. 1.25 g (80%), SC (E/P 1:1), *E/Z* = 2.3:1, de (*trans*) > 92% (¹³C-NMR), [α]_D²⁵ = +57.7 (c = 1.66, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (m, CHH-5E), 1.4–2.2 (kB, 9H, CH₂-3,4,14,15, CHH-5), 2.35–3.08 (kB, 4H, CH-6, CH₂-7, NCHH-13), 3.15–3.5 (kB, 5H, OCH₂-17, NCH-16, NCHH-13, CH-2), 3.34 (s, OCH₃-18Z), 3.35 (s, OCH₃-18E), 7.4–7.9 (kB, 9H, ArH). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): (*E*)-Isomer: δ = 22.8 (C-14), 24.3 (C-4), 26.8 (C-15), 27.3 (C-3), 32.1 (C-5), 34.0 (C-7), 37.8 (C-6), 55.7 (C-13), 59.1 (C-18), 66.7 (C-16), 68.7 (C-2), 75.5 (C-17), 123.0 (C-22); 128.3, 128.4, 129.0, 131.3 (C-10,11,20,21), 133.4 (C-12), 137.1 (C-19), 138.4 (C-9), 160.7 (C-8). – (*Z*)-Isomer: δ = 22.6 (C-14), 24.3 (C-4), 26.7 (C-15), 28.2 (C-39), 31.4 (C-5), 34.2 (C-7), 38.6 (C-6); 55.5 (C-13), 59.0 (C-18), 66.6 (C-16), 69.2 (C-2), 75.6 (C-17), 123.0 (C-22); 128.5, 129.2, 131.5 (C-10,11,20,21); 133.6 (C-12), 136.4 (C-19), 138.6 (C-9), 161.4 (C-8). – IR (neat): ν̄ = 3060, 2960, 2870, 2830, 2730, 1585, 1490, 1445, 1390, 1350, 1305, 1290, 1230, 1200, 1180, 1145, 1110, 1085, 1070, 1025, 1005, 970, 950, 835, 760, 740 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 521/519 (1) [M⁺ + 1], 520/518 (3) [M⁺], 475/473 (100/84) [M⁺ – CH₂OCH₃], 406/404 (26) [M⁺ – C₆H₁₂NO], 379/377 (24) [M⁺ – SO₂C₆H₅], 77 (20) [C₆H₅⁺], 70 (21) [C₄H₈N⁺].

(+)-(2*S*,1'*R*,2'*S*)-2-(Methoxymethyl)-1-[1-(2-naphthyl)-2-[2-(phenylsulfonyl)cyclopentyl]ethylidenamino]pyrrolidin (**25c**): Ausb. 1.05 g (71%), SC (E/P 1:1), *E/Z* = 1:1.3, de (*trans*) > 95% (¹³C-NMR), [α]_D²⁵ = +416 (c = 0.88, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.34–1.43 (kB, 2H, CHH-4,5), 1.43–1.62 (kB, 2H, CHH-4,5), 1.70 (m, 1H, CHH-15), 1.80–1.99 (kB, 4H, CH₂-3,14), 2.07 (m, 1H, CHH-15), 2.53 (q, *J* = 8.5 Hz, 1H, NCHH-13), 2.65 (m, 1H, CHH-6), 3.06 (d/d, *J* = 13.7/4 Hz, 1H, CHH-7), 3.23–3.40 (kB, 4H, CHH-7, CH-2, NCHH-13, OCHH-17), 3.37 (s, 3H, CH₃-18), 3.47–3.58 (kB, 2H, NCH-16, OCHH-17), 7.39–7.59 (kB, 5H, ArH), 7.77–7.95 (kB, 6H, ArH), 8.10 (s, 1H, β-Naphthyl-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): (*E*)-Isomer: δ = 22.6 (C-14), 24.5 (C-4), 26.8 (C-15), 28.3 (C-3), 31.5 (C-5), 34.4 (C-7), 39.0 (C-6), 55.5 (C-13), 59.0 (C-18), 66.6 (C-16), 69.3 (C-2), 75.7 (C-17); 124.6, 126.2, 126.38, 126.42, 127.5, 128.1, 128.55 (tert. C-β-Naphthyl); 128.61, 129.1 (C-10,10',11,11'); 133.2, 133.6, 134.9 (quart. C-β-Naphthyl); 133.5 (C-12), 138.5 (C-9), 162.7 (C-8). – (*Z*)-Isomer: δ = 22.8 (C-14); 24.3 (C-4), 26.8 (C-15), 27.3 (C-3), 32.1 (C-5), 34.1 (C-7), 38.1 (C-6), 55.7 (C-13), 59.1 (C-18), 66.8 (C-16), 68.8 (C-2), 75.5 (C-17); 124.5, 126.1, 126.4, 127.5, 127.9, 128.4 (tert. C-β-Naphthyl); 128.4, 128.8 (C-10,10',11,11'); 133.08, 133.6, 135.6 (quart. C-β-Naphthyl); 133.15 (C-12), 138.3 (C-9), 162.8 (C-8). – IR (KBr): ν̄ = 3060–2830, 1600, 1585, 1505, 1450, 1350, 1305, 1290, 1235, 1200, 1180, 1145, 1085, 1075, 1025, 1000, 970, 945, 910, 865, 825, 755, 735 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 491 (1) [M⁺ + 1], 490 (3) [M⁺], 445 (76) [M⁺ – CH₂OCH₃], 376 (37) [M⁺ – C₆H₁₂NO], 349 (23) [M⁺ – SO₂C₆H₅], 127 (67) [C₁₀H₇⁺], 81 (100) [C₆H₅⁺], 77 (48) [C₆H₅⁺], 70 (29) [C₄H₈N⁺].

(–)-(1*R*,2*S*)-1-(4-Methyl-2-oxopentyl)-2-(phenylsulfonyl)cyclopentan (**24a**): Ausb. 0.21 g (87%), SC (E/P 10:1), de > 99% (GC), ee > 90% (¹³C-NMR des Hydrozons), [α]_D²⁵ = –24.2 (c = 0.60, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.87, 0.88 (2 d, *J* = 6.5 Hz, 6H, CH₃-15,16), 1.27 (d/q, *J* = 12.5/8 Hz, 1H, CHH-5), 1.63 (m, 2H, CH₂-4), 1.86 (m, 1H, CHH-3), 1.97–2.14 (kB, 3H, CHH-3,5,14), 2.20 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, CH₂-13), 2.42 (d/d, *J* = 17/9.5 Hz, 1H, CHH-7), 2.64 (d/d, *J* = 17/4 Hz, 1H, CHH-7), 2.80 („quint“/d, *J* = 8/4 Hz, 1H, CH-6), 3.26 (d/d/d, *J* = 9/7.5/6 Hz, 1H, CH-2),

7.53–7.69 (kB, 3H, ArH-11,11',12), 7.89 (m, 2H, ArH-10,10'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 22.50, 22.55 (C-15,16), 24.58 (C-14), 24.66 (C-4), 28.0 (C-3), 33.0 (C-5), 36.2 (C-6), 47.8 (C-7), 51.9 (C-13), 68.1 (C-2), 128.6, 129.2 (C-10,10',11,11'), 133.6 (C-12), 138.5 (C-9), 209.1 (C-8). – IR (neat): ν = 3060, 2950, 2860, 1705 (C=O), 1585, 1465, 1445, 1405, 1365, 1290, 1230, 1205, 1140, 1085, 1070, 1035, 1020, 1000, 950, 760, 730, 720, 690, 670 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 309 (2) [M⁺ + 1], 308 (7) [M⁺], 266 (7) [M⁺ – C₆H₆], 251 (12) [M⁺ – C₄H₆], 209 (23) [C₃H₅SO₂C₆H₅⁺], 167 (22) [M⁺ – SO₂C₆H₅], 109 (17) [C₆H₆CO⁺], 85 (100) [C(O)C₆H₅⁺], 77 (23) [C₆H₅⁺], 67 (39) [C₅H₇⁺], 57 (85) [C₄H₉⁺]. – C₁₇H₂₄O₃S (308.4): ber. C 66.20, H 7.84; gef. C 65.80, H 7.61.

(–)-(1*R*,2*S*)-1-(4-Bromphenacyl)-2-(phenylsulfonyl)cyclopentan-2-ylideneamino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**24b**): Ausb. 0.76 g (78%), SC (E/P 10:1), Schmp. 104°C, de > 99% (GC), ee > 92% (¹³C-NMR des Hydrazons), [α]_D²⁵ = –9.4 (c = 0.66, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.37 (d/q, *J* = 12.5/8 Hz, 1H, CHH-5), 1.65 (m, 2H, CH₂-4), 1.81–1.95 (m, 1H, CHH-3), 1.97–2.16 (kB, 2H, CHH-3,5), 2.88–3.04 (kB, 2H, CH-6, CHH-7), 3.29–3.43 (kB, 2H, CH-2, CHH-7), 7.51–7.67 (kB, 5H, ArH), 7.77 (d/t, *J* = 8.7/2 Hz, 2H, ArH-15,15'), 7.91 (d/t, *J* = 8.7/2 Hz, 2H, ArH-14,14'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.6 (C-4), 28.2 (C-3), 32.9 (C-5), 36.8 (C-6), 43.5 (C-7), 68.3 (C-2), 128.3 (C-16), 128.6, 129.2 (C-10,10',11,11'), 129.6 (C-14,14'), 131.9 (C-15,15'), 133.6 (C-12), 135.3 (C-13), 138.4 (C-9), 197.5 (C-8). – IR (KBr): ν = 3090–2865, 1680 (C=O), 1590, 1570, 1485, 1445, 1410, 1400, 1375, 1325, 1305, 1295, 1255, 1225, 1195, 1180, 1160, 1145, 1120, 1105, 1085, 1075, 1055, 1025, 1010, 990, 810, 800, 765, 735, 690, 595, 570, 540 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 409/407 (1) [M⁺ + 1], 408/406 (4) [M⁺], 267/265 (24) [M⁺ – SO₂C₆H₅], 209 (15) [M⁺ – CH₂C(OH)C₆H₄Br], 208 (11) [C₃H₅SO₂C₆H₅⁺], 200/198 (33) [CH₂C(OH)C₆H₄Br⁺], 185/183 (100) [C(O)C₆H₄Br⁺], 157/155 (18) [C₆H₄Br⁺], 77 (13) [C₆H₅⁺], 76 (12) [C₆H₇⁺], 67 (37) [C₅H₇⁺]. – C₁₉H₁₉BrO₃S (407.3): ber. C 56.03, H 4.70; gef. C 56.11, H 4.60.

(+)-(1*R*,2*S*)-1-[2-(2-Naphthyl)-2-oxoethyl]-2-(phenylsulfonyl)cyclopentan-2-ylideneamino-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**24c**): Ausb. 0.18 g (93%), Schmp. 120°C, de > 99% (GC), ee > 95% (¹³C-NMR des Hydrazons), [α]_D²⁵ = +50.0 (c = 0.46; CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.44 (d/q, *J* = 12.5/7.8 Hz, 1H, CHH-5), 1.67 (m, 2H, CH₂-4), 1.93 (m, 1H, CHH-3), 2.01–2.2 (kB, 2H, CHH-3,5), 2.98–3.15 (kB, 2H, CHH-7, CH-6), 3.42–3.58 (kB, 2H, CHH-7, CH-2), 7.48–7.64 (kB, 5H, ArH), 7.84–8.00 (kB, 6H, ArH), 8.46 (s, 1H, β-Naphthyl-H). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.7 (C-4), 28.3 (C-3), 33.0 (C-5), 37.2 (C-6), 43.6 (C-7), 68.5 (C-2), 123.7, 126.8, 127.7, 128.47, 128.53, 129.63, 129.98 (tert. C-β-Naphthyl); 128.69, 129.20 (C-10,10',11,11'); 132.51, 133.90, 135.6 (quart. C-β-Naphthyl); 133.61 (C-12), 138.5 (C-9), 198.5 (C-8). – IR (KBr): ν = 3060–2860, 1680 (C=O), 1625, 1595, 1510, 1470, 1445, 1410, 1390, 1375, 1360, 1320, 1300, 1285, 1255, 1230, 1215, 1205, 1175, 1145, 1130, 1120, 1100, 1080, 1025, 965, 945, 825, 770, 750, 725, 595 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 380 (2) [M⁺ + 2], 379 (4) [M⁺ + 1], 378 (14) [M⁺], 237 (7) [M⁺ – SO₂C₆H₅], 170 (62) [CH₂C(OH)C₁₀H₇⁺], 155 (100) [C(O)C₁₀H₇⁺], 141 (6) [SO₂C₆H₅⁺], 127 (54) [C₁₀H₇⁺], 77 (17) [C₆H₅⁺]. – C₂₃H₂₂O₃S (378.5): ber. C 72.99, H 5.86; gef. 72.73, H 5.82.

(*Z*)-(+)-(2*S*,2'*S*,1''*R*,2''*S*)-1-[1-Ethyl-2-[2-(methoxycarbonyl)cyclopentyl]propylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**32a**): Ausb. 0.77 g (79%), SC (E/P 1:1), ds = ≥90% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = +22.6 (c = 1.14, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 2D-NMR-Zuordnung): δ = 1.01 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃-12), 1.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃-11), 1.23 (m, 1H, CHH-5), 1.58–1.87 (kB, 7H, CHH-15, CH₂-4, CHH-5, CH₂-14, CHH-3), 1.92–2.06 (kB, 2H, CHH-15, CHH-3), 2.14 (d/q, *J* = 15.5/7.3 Hz, 1H, CHH-10), 2.22 (d/q, *J* = 15.5/7.5 Hz, 1H, CHH-10), 2.28 (m, 1H, CH-6), 2.33 (q, *J* = 8.7 Hz, 1H, NCHH-13), 2.49 (d/t, *J* = 9/7.2 Hz, 1H, CH-2), 2.96 (d/d/d, *J* = 9.0/6.6/4.2 Hz, 1H, NCHH-13), 3.14–3.23 (kB, 2H, NCH-16, OCHH-17), 3.27–3.44 (kB, 2H, OCHH-17, CH-7), 3.31 (s, 3H, CH₃-18), 3.69 (s, 3H, CH₃-9). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, 2D-NMR-Zuordnung): δ = 12.2 (C-11), 16.5 (C-12), 21.9 (C-14), 24.0 (C-10), 25.5 (C-4), 26.5 (C-15), 31.4 (C-5), 31.9 (C-3), 40.2 (C-7), 47.0 (C-6), 48.7 (C-2), 51.7 (C-9), 55.0 (C-13), 58.9 (C-18), 66.2 (C-16), 75.6 (C-17), 174.3 (C-8), 177.7 (C-1). – IR (neat): ν = 2950, 2870, 2830, 2730, 1735 (C=O), 1625 (C=N), 1460, 1435, 1375, 1355, 1310, 1285, 1255, 1195, 1155, 1130, 1110, 1100, 1040, 995, 970, 935, 920 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 325 (1) [M⁺ + 1], 324 (4) [M⁺], 279 (71) [M⁺ – CH₂OCH₃], 123 (34) [C₇H₁₁CO⁺], 114 (10) [C₆H₁₂NO⁺], 95 (100) [C₅H₇CO⁺], 70 (27) [C₄H₈N⁺]. – C₁₈H₂₂N₂O₃ (324.5): ber. C 66.63, H 9.94, N 8.63; gef. C 66.16, H 10.04, N 8.92.

(*Z*)-(+)-(2*S*,2'*S*,1''*R*,2''*S*)-1-[2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclopentyl]cyclohexylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**32b**): Ausb. 0.70 g (69%), SC (E/P 1:1), ds = ≥98% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = +182 (c = 1.69, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.26–1.54 (m, 4H, CH₂-Ring), 1.58–1.72 (m, 5H, CH₂-Ring), 1.72–1.9 (m, 4H, CH₂-Ring), 1.9–2.08 (m, 3H, CH₂-Ring), 2.19 (m, 1H, CH-6), 2.31 (m, 1H, CHH-10), 2.37 (q, *J* = 8.4 Hz, 1H, NCHH-14), 2.48 (d/t, *J* = 9/6.7 Hz, 1H, CH-2), 2.66 (m, 1H, CHH-10), 2.99 (d/t, *J* = 9/5.5 Hz, 1H, NCHH-14), 3.12–3.45 (kB, 4H, NCH-17, OCH₂-18, CH-7), 3.31 (s, 3H, CH₃-19), 3.69 (s, 3H, CH₃-9). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20.5 (C-12), 22.0 (C-15), 25.6 (C-4), 26.7 (C-16); 28.5, 30.0, 30.7, 31.8, 32.4 (C-3,5,10,11,13); 42.7, 42.8 (C-6,7), 48.8 (C-2), 51.7 (C-9), 55.2 (C-14), 58.9 (C-19), 66.2 (C-17), 75.7 (C-18), 172.6 (C-8), 177.6 (C-1). – IR (neat): ν = 2940, 2870, 2830, 2730, 1735 (C=O), 1635 (C=N), 1465, 1450, 1435, 1375, 1355, 1340, 1310, 1285, 1255, 1230, 1190, 1160, 1120, 1100, 1035, 1015, 1000, 970, 905 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 337 (2) [M⁺ + 1], 336 (7) [M⁺], 291 (100) [M⁺ – CH₂OCH₃], 114 (11) [C₆H₁₂NO⁺], 95 (4) [C₅H₇CO⁺], 70 (54) [C₄H₈N⁺], 67 (18) [C₃H₇⁺].

(*Z*)-(+)-(2*S*,2'*S*,1''*R*,2''*S*)-1-[1-Ethyl-2-[2-(methoxycarbonyl)cyclohexyl]propylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**33a**): Ausb. 0.63 g (62%), SC (E/P 1:2), ds = >92% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = +194 (c = 1.23, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.96 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃-13), 1.11 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃-12), 1.26 (m, 1H, CHH-6), 1.47–1.95 (kB, 11H, CH₂-3,4,5,15,16, CHH-6), 2.01 (m, 1H, CH-7), 2.15 (m, 2H, CH₂-11), 2.29 (m, 1H, CH-2), 2.31 (q, *J* = 8.7 Hz, 1H, NCHH-14), 2.97 (d/d/d, *J* = 9/6.5/4 Hz, 1H, NCHH-14), 3.14–3.26 (kB, 2H, NCH-17, OCHH-18), 3.32 (s, 3H, CH₃-19), 3.32–3.44 (kB, 2H, OCHH-18, CH-8), 3.67 (s, 3H, CH₃-10). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.3 (C-12), 15.8 (C-13), 21.9 (C-15), 24.2, 24.6, 24.6 (C-4,5,11), 26.7 (C-16), 29.2, 29.5 (C-3,6), 39.1, 39.9 (C-7,8), 46.2 (C-2), 51.5 (C-10), 54.8 (C-14), 58.9 (C-19), 66.3 (C-17), 75.8 (C-18), 174.1 (C-9), 177.2 (C-1). – IR (neat): ν = 2960–2820, 2730, 1735 (C=O), 1625 (C=N), 1460, 1445, 1430, 1370, 1350, 1335, 1315, 1275, 1255, 1230, 1200, 1165, 1135, 1115, 1100, 1045, 1020, 995, 970, 915 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 339 (2) [M⁺ + 1], 338 (7) [M⁺], 293 (83) [M⁺ – CH₂OCH₃], 224 (6) [M⁺ – C₆H₁₂NO], 137 (27) [C₆H₁₃CO⁺], 114 (22) [C₆H₁₂NO⁺], 109 (100) [C₆H₉CO⁺], 81 (13) [C₆H₉⁺], 70 (40) [C₄H₈N⁺].

(*Z*)-(+)-(2*S*,2'*S*,1''*R*,2''*S*)-1-[2-[2-(Methoxycarbonyl)cyclohexyl]cyclohexylidenamino]-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**33b**): Ausb. 0.80 g (76%), SC (E/P 1:1), ds = ≥96% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = +168 (c = 1.68, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.01–2.09 (kB, 18H, 9 CH₂), 2.14–2.34 (kB, 4H, CH₂-11, CH-2,7), 2.36 (q, *J* = 8.7 Hz, 1H, NCHH-15), 3.01 (m, 1H, NCHH-15), 3.15–3.44 (kB, 4H, NCH-18, OCH₂-19, CH-8), 3.31 (s, 3H, CH₃-20), 3.67 (s, 3H, CH₃-10). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 20.7 (C-13), 22.4 (C-16), 24.4, 24.6 (C-4,5), 26.9 (C-17); 28.1, 28.6, 29.1, 29.2, 32.8 (C-3,6,11,12,14); 41.7 (C-7,8), 46.8 (C-2), 51.5 (C-10), 55.0 (C-15), 58.9 (C-20), 66.3 (C-18), 75.9 (C-19), 172.7 (C-9), 177.0 (C-1). – IR (neat): ν = 2930, 2860, 2730, 1735 (C=O), 1630 (C=N), 1450, 1435, 1370, 1355, 1335, 1315, 1280, 1255, 1230, 1200, 1170, 1145, 1120, 1100, 1035, 1025, 1010, 970, 945, 920, 905 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 351 (2) [M⁺ + 1], 350 (6) [M⁺], 305 (48) [M⁺ – CH₂OCH₃], 114 (28) [C₆H₁₂NO⁺], 81 (37) [C₆H₉⁺], 70 (100) [C₄H₈N⁺].

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(1-Methyl-2-oxobutyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (**30a**): Ausb. 0.25 g (39%), SC (E/P 1:3), de (*trans*) > 96% (¹H-NMR), [α]_D²⁰ = +35.3 (c = 1.57, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (t, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃-11), 1.07 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃-12), 1.28 (d/q, *J* = 11/7 Hz, 1H, CHH-5), 1.60–2.00 (kB, 5H, CH₂-3,4, CHH-5), 2.39–2.60 (kB, 5H, CH-2,6,7, CH₂-10), 3.67 (s, 3H, OCH₃-9). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 7.7 (C-11), 14.8 (C-12), 25.2 (C-4), 31.38, 31.41 (C-3,5), 34.7 (C-10), 45.8 (C-6), 47.2 (C-2), 50.5 (C-7), 51.7 (C-9), 176.9 (C-1), 214.3 (C-8). – IR (neat): ν = 2950, 2900, 2870, 1725 (C=O, Ester), 1705 (C=O, Keton), 1455, 1430, 1410, 1375, 1345, 1305, 1260, 1195, 1150, 1105, 1030, 975, 940, 855, 800, 750 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 213 (1) [M⁺ + 1], 212 (7) [M⁺], 183 (10) [M⁺ – C₂H₅], 181 (10) [M⁺ – OCH₃], 155 (15) [M⁺ – C(O)C₂H₅], 127 (28) [C₃H₈CO₂CH₃⁺], 123 (25) [C₇H₁₁CO⁺], 95 (100) [C₅H₇CO⁺], 86 (68) [C₃H₉O⁺], 67 (23) [C₅H₇⁺], 57 (98) [C₂H₅CO⁺]. – C₁₂H₂₀O₃ (212.3): ber. C 67.89, H 9.50; gef. C 66.98, H 9.49.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(2-Oxocyclohexyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (**30b**): Ausb. 0.90 g (80%), SC (E/P 1:3), Schmp. <20°C, de (*trans*) > 95% (GC, ¹H-NMR), ee ≥ 96% (¹³C-NMR des Hydrazons), [α]_D²⁴ = +3.6 (c = 0.95, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.31 (d/q, *J* = 12.4/8 Hz,

1H, CHH-5); 1.47–2.07 (kB, 11 H, CH₂-3,4,11,12,13, CHH-5), 2.20–2.42 (kB, 3 H, CH₂-10, CH-7), 2.49 (q, *J* = 8 Hz, 1 H, CH-2), 2.56 (d/q, *J* = 8/7 Hz, 1 H, CH-6), 3.67 (s, 3 H, OCH₃-9). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.6, 25.4, 28.1, 31.0, 31.4, 32.1 (C-3,4,5,11,12,13); 42.2 (C-10); 43.2 (C-6), 47.5 (C-2), 51.6 (C-9), 55.1 (C-7), 177.2 (C-1), 212.4 (C-8). – IR (neat): ν̄ = 2940, 2860, 1730 (C=O, Ester), 1710 (C=O, Keton), 1450, 1430, 1370, 1340, 1310, 1260, 1240, 1210, 1190, 1160, 1140, 1060, 1030, 1010, 960, 945, 920, 905 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 224 (7) [M⁺], 127 (19) [C₅H₈CO₂CH₃⁺], 98 (100) [C₆H₁₀O⁺], 95 (18) [C₅H₇CO⁺], 67 (37) [C₅H₇⁺]. – C₁₃H₂₀O₃ (224.3): ber. C 69.61, H 8.99; gef. C 69.11, H 8.99.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(1-Benzoyloethyl)cyclopentancarbonsäure-methylester [(+)-**30c**]: Ausb. 1.1 g (84%) (mit TMEDA hergestellt); SC (E/P 1:5), Schmp. 42–43°C, de (*trans*) > 98% (¹H-NMR), ee > 97% (HPLC, Cyclobond I), [α]_D²⁵ = +70.0 (*c* = 1.54, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): (2D-NMR-Zuordnung): δ = 1.20 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃-14), 1.31 (d/q, *J* = 12.4/8.2 Hz, 1 H, CHH-5), 1.64 (m, 2 H, CH₂-4), 1.73–2.03 (kB, 3 H, CH₂-3, CHH-5), 2.57 („q“, *J* = 8 Hz, 1 H, CH-2), 2.71 (quint, *J* = 8.1 Hz, 1 H, CH-6), 3.51 („quint“, *J* = 7.2 Hz, 1 H, CH-7), 3.64 (s, 3 H, CH₃-9), 7.4–7.6 (kB, 3 H, ArH-12,12',13), 7.94 (m, 2 H, ArH-11,11'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃), 2D-NMR-Zuordnung): δ = 15.8 (C-14), 25.2 (C-4), 31.4 (C-3), 31.6 (C-5), 44.7 (C-7), 46.2 (C-6), 47.3 (C-2), 51.6 (C-9), 128.2, 128.6 (C-11,11',12,12'), 132.9 (C-13), 137.0 (C-10), 176.9 (C-1), 203.6 (C-8). – IR (KBr): ν̄ = 3080–1280, 1730 (C=O, Ester), 1670 (C=O, Keton), 1595, 1575, 1465, 1450, 1435, 1375, 1330, 1310, 1290, 1250, 1220, 1195, 1170, 1120, 1075, 1050, 1030, 1000, 975, 935, 920, 800, 715, 690 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 261 (2) [M⁺ + 1], 260 (11) [M⁺], 229 (7) [M⁺ – OCH₃], 134 (72) [CH₃CHC(OH)C₆H₅⁺], 105 (100) [C(O)C₆H₅⁺], 95 (9) [C₅H₇CO⁺], 77 (20) [C₆H₅⁺]. – C₁₆H₂₀O₃ (260.3): ber. C 73.82, H 7.74; gef. C 73.80, H 7.85.

Die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls wies eine starke Fehlordnung im Fünfring auf und konnte daher nicht weiter verfeinert werden.

Dieselbe Verbindung ist auch ohne Verwendung von TMEDA hergestellt worden: Ausb. 83%; de (*trans*) ≥ 98% (¹H-NMR), ee = 92% (HPLC, Cyclobond I), [α]_D²⁵ = +75.8 (*c* = 0.93, CHCl₃). – Die weiteren analytischen Daten stimmten überein.

In einem weiteren Versuch wurde die enantiomere Verbindung via RAMP hergestellt: (–)-(1*R*,2*S*,1'*R*)-2-(1-Benzoyloethyl)cyclopentancarbonsäure-methylester [(–)-**30c**]: Ausb. 1.14 g (87%), Schmp. 41–42°C, de (*trans*) > 97% (¹H-NMR), ee = 92% (HPLC, Cyclobond I), [α]_D²⁵ = –84.7 (*c* = 1.57; CHCl₃). – C₁₆H₂₀O₃ (260.3): ber. C 73.82, H 7.74; gef. C 73.60, H 7.64. – Die weiteren analytischen Daten stimmten mit denen des weiter oben beschriebenen Enantiomeren überein.

Ebenso wurde via Dimethylhydrazon-Homocuprat ein Racemat hergestellt, bei dem jedoch nur das gebildete Unterschubisomer mit den optisch aktiven Verbindungen via SAMP/RAMP in den NMR-Spektren übereinstimmt. Das Hauptisomer besitzt am exocyclischen Zentrum die andere relative Konfiguration. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen der Diastereomere im ¹³C-NMR-Spektrum konnte dies anhand eines, auf der Anordnung der exocyclischen Methylgruppe beruhenden, unterschiedlichen γ-Effektes gezeigt werden.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(1-Benzoyloethyl)cyclopentancarbonsäure-methylester [(+)-**30c**]: Ausb. 0.74 g (57%), de (*trans*) = 27% (¹³C-NMR). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Überschubisomer (2D-NMR-Zuordnung): δ = 1.17 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃-14), 1.41 (m, 1 H, CHH-5), 1.57–2.00 (kB, 5 H, CH₂-3,4, CHH-5), 2.53 („q“, *J* = 8.2 Hz, 1 H, CH-2), 2.67 (t/d/d, *J* = 9/7.5/6 Hz, 1 H, CH-6), 3.64 (d/q, *J* = 6/7 Hz, 1 H, CH-7), 3.63 (s, 3 H, CH₃-9), 7.4–7.6 (kB, 3 H, ArH-12,12',13), 7.9–8.05 (kB, 2 H, ArH-11,11'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃), Überschubisomer (2D-NMR-Zuordnung): δ = 13.5 (C-14), 24.6 (C-4), 28.4 (C-5), 30.5 (C-3), 43.3 (C-7), 45.8 (C-6), 48.0 (C-2), 51.5 (C-9), 128.3, 128.6 (C-11,11',12,12'), 132.8 (C-13), 136.6 (C-10), 176.4 (C-1), 203.0 (C-8). – Das Massenspektrum stimmt mit denen der isomeren Verbindungen überein.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-[1-(4-Brombenzoyl)ethyl]cyclopentancarbonsäure-methylester (**30d**): Ausb. 1.15 g (68%), SC (E/P 1:5), Schmp. 42°C, de (*trans*) >

98% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = +64.0 (*c* = 1.05, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (d, *J* = 6.7 Hz, 3 H, CHC₆H₄-14), 1.30 (d/q, *J* = 12.4/8 Hz, 1 H, CHH-5), 1.65 (m, 2 H, CH₂-4), 1.79–2.01 (kB, 3 H, CH₂-3, CHH-5), 2.56 („q“, *J* = 8 Hz, 1 H, CH-2), 2.69 (quint, *J* = 8 Hz, 1 H, CH-6), 3.46 (quint, *J* = 7 Hz, 1 H, CH-7), 3.65 (s, 3 H, OCH₃-9), 7.60 (d/t, *J* = 8.7/2.2 Hz, 2 H, ArH-12,12'), 7.80 (d/t, *J* = 8.7/2.2 Hz, 2 H, ArH-11,11'). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 15.5 (C-14), 25.2 (C-4), 31.4, 31.5 (C-3,5), 44.6 (C-7), 46.1 (C-6), 47.1 (C-2), 51.6 (C-9), 128.1 (C-13), 129.8 (C-11,11'), 131.9 (C-12,12'), 135.7 (C-10), 176.7 (C-1), 202.5 (C-8). – IR (KBr): ν̄ = 3070–2850, 1730 (C=O, Ester), 1690 (C=O, Keton), 1585, 1565, 1485, 1450, 1435, 1395, 1380, 1370, 1335, 1310, 1290, 1280, 1255, 1225, 1200, 1175, 1160, 1090, 1070, 1045, 1010, 975, 950, 840, 750, 510, 465 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 341/339 (1) [M⁺ + 1], 340/338 (5) [M⁺], 309/307 (5) [M⁺ – OCH₃], 214/212 (85) CH₃CHC(OH)C₆H₄Br⁺, 185/183 (100) [C(O)C₆H₄Br⁺], 157/155 (16) [C₆H₄Br⁺], 133 (12) [C₇H₇CO⁺], 95 (24) [C₅H₇CO⁺], 76 (10) [C₆H₅⁺]. – C₁₆H₁₉BrO₃ (339.2): ber. C 56.65, H 5.65; gef. C 56.97, H 5.80.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(1-Ethyl-2-oxopentyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (**30e**): Ausb. 0.50 g (69%), GC = 75%, de ≥ 93% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = +18.7 (*c* = 1.22, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 0.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₃-12), 0.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, CH₃-14), 1.31 (m, 1 H, CHH-5), 1.42–2.02 (kB, 9 H, CH₂-3,4,11,13, CHH-5), 2.33–2.54 (kB, 5 H, CH-2,6,7, CH₂-10), 3.68 (s, 3 H, OCH₃-9). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 12.0, 13.8 (C-12,14), 16.7 (C-11), 23.3 (C-13), 25.2 (C-4), 31.0, 31.3 (C-3,5), 45.0 (C-6), 45.1 (C-10), 47.7 (C-2), 51.7 (C-9), 58.4 (C-7), 177.0 (C-1), 213.8 (C-8). – IR (neat): ν̄ = 2950, 2870, 1730 (C=O, Ester), 1705 (C=O, Keton), 1455, 1435, 1405, 1375, 1300, 1260, 1230, 1195, 1150, 1120, 1085, 1030, 945, 910, 875, 805, 780, 750 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 241 (19) [M⁺ + 1], 240 (6) [M⁺], 209 (7) [M⁺ – OCH₃], 197 (8) [M⁺ – C₃H₇], 169 (17) [M⁺ – C₃H₇CO], 137 (25) [C₈H₁₃CO⁺], 114 (69) [C₇H₁₃O⁺], 109 (77) [C₈H₁₃⁺], 95 (9) [C₅H₇CO⁺], 71 (100) [C₅H₇CO⁺], 67 (45) [C₅H₇⁺], 43 (65) [C₅H₇⁺].

(–)-(1*S*,2*R*,1'*R*)-2-(2-Oxo-1,3-diphenylpropyl)cyclopentancarbonsäure-methylester (**30f**): Ausb. 0.60 g (59%), SC (E/P 1:3), Schmp. 48–49°C, de (*trans*) > 96% (¹H-NMR), [α]_D²⁵ = –160.4 (*c* = 1.60, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.01 (d/q, *J* = 13/7.5 Hz, 1 H, CHH-5), 1.44–1.89 (kB, 4 H, CH₂-3,4), 2.01 (m, 1 H, CHH-5), 2.24 („q“, *J* = 8 Hz, 1 H, CH-2), 3.05 (d/q, *J* = 10.7/8 Hz, 1 H, CH-6), 3.16 (s, 3 H, OCH₃-9), 3.58 (s, 2 H, CH₂-10), 3.59 (d, *J* = 10.7 Hz, 1 H, CH-7), 7.00–7.35 (kB, 10 H, ArH). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 24.85 (C-4), 31.3, 32.0 (C-3,5), 45.6, 48.3 (C-2,6), 49.2 (C-10), 51.1 (C-9), 63.2 (C-7), 126.9, 127.6 (C-14,18), 128.6, 128.7, 129.3, 129.5 (C-12,12',13,13',16,16',17,17'); 133.9 (C-11), 136.7 (C-15), 176.3 (C-1), 206.4 (C-8). – IR (KBr): ν̄ = 3090–2870, 1730 (C=O, Ester), 1710 (C=O, Keton), 1605, 1585, 1495, 1455, 1435, 1415, 1375, 1335, 1325, 1310, 1275, 1240, 1200, 1165, 1115, 1095, 1075, 1035, 1025, 1005, 975, 950, 920, 850, 800, 770, 760, 750, 715, 705 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 337 (1) [M⁺ + 1], 336 (3) [M⁺], 245 (23) [M⁺ – CH₂C₆H₅⁺], 217 (27) [M⁺ – C(O)CH₂C₆H₅⁺], 185 (13) [C₂H₅C₆H₄CO⁺], 91 (53) [C₇H₇⁺], 28 (100). – C₂₂H₂₄O₃ (336.4): ber. C 78.54, H 7.19; gef. C 78.37, H 6.99.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(1-Methyl-2-oxobutyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (**31a**): Ausb. 0.69 g (61%), SC (E/P 1:1), de (*trans*) > 96% (¹H-NMR/GC), [α]_D²⁵ = +90.3 (*c* = 1.60, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.02 (t, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH₃-12), 1.06 (d, *J* = 7 Hz, 3 H, CH₃-13), 1.15–1.35 (kB, 3 H, CHH-4,5,6ax), 1.45 (q/d, *J* = 12.5/4 Hz, 1 H, CHH-3ax), 1.67–1.82 (kB, 3 H, CHH-4,5,6eq), 1.87 (m, 1 H, CHH-3eq), 2.00 (t/t, *J* = 11.5/3 Hz, 1 H, CH-7ax), 2.29 (t/d, *J* = 11/4 Hz, 1 H, CH-2ax), 2.39 (d/q, *J* = 17.8/7.4 Hz, 1 H, CHH-11), 2.50 (d/q, *J* = 17.8/7.2 Hz, 1 H, CHH-11), 2.52 (q/d, *J* = 7/3.5 Hz, 1 H, CH-8), 3.63 (s, 3 H, CH₃-10). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 7.8 (C-12), 13.2 (C-13), 25.2, 25.9 (C-4,5), 28.9 (C-6), 30.6 (C-3), 35.2 (C-11), 41.9 (C-7), 46.4 (C-2), 49.2 (C-8), 51.4 (C-10), 176.2 (C-1), 213.8 (C-9). – IR (neat): ν̄ = 2970, 2920, 2850, 1730 (C=O, Ester), 1705 (C=O, Keton), 1445, 1430, 1380, 1350, 1325, 1290, 1255, 1190, 1165, 1105, 1075, 1030, 980, 950, 915, 900 cm⁻¹. – MS, *m/z* (%): 227 (2) [M⁺ + 1], 226 (9) [M⁺], 197 (8) [M⁺ – C₂H₅], 195 (10) [M⁺ – OCH₃], 194 (19) [M⁺ – HOCH₃], 169 (15) [M⁺ – C₂H₅CO], 141 (27) [C₆H₁₀CO₂CH₃⁺], 137 (35) [C₈H₁₃CO⁺], 109 (86) [C₆H₉CO⁺], 86 (62) [C₅H₁₀O⁺], 81 (30) [C₆H₇⁺], 57 (100) [C₂H₅CO⁺]. – C₁₃H₂₂O₃ (226.3): ber. C 68.99, H 9.80; gef. C 68.70, H 9.77.

(+)-(1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(2-Oxocyclohexyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (**31b**): Ausb. 0.87 g (73%), SC (E/P 1:3), de (*trans*) > 98% (¹H-NMR), ee > 92% (¹³C-NMR des Hydrazons), [α]_D²⁵ = +8.6 (*c* = 0.98, CHCl₃). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.18–1.33 (kB, 2 H, CHH-5,6ax), 1.41–2.05

(kB, 13H, CH₂-3,4,12,13,14, CHH-5,6eq, CH-7), 2.14–2.39 (kB, 3H, CH-2, CH₂-11), 2.66 (t/d, *I*/*J* = 11.4/3.3 Hz, 1H, CH-8), 3.61 (s, 3H, CH₃-10). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 25.2, 25.3 (C-4,5), 26.0, 27.0, 27.4 (C-12,13,14), 30.1, 30.4 (C-3,6), 40.5 (C-7), 42.5 (C-11), 45.8 (C-2), 51.2 (C-10), 53.1 (C-8), 176.5 (C-1), 211.4 (C-9). — IR (neat): ν̄ = 2930, 2850, 1725 (C=O, Ester), 1705 (C=O, Keton), 1450, 1430, 1370, 1320, 1285, 1255, 1235, 1215, 1190, 1165, 1130, 1075, 1065, 1025, 995, 975, 945, 915, 900, 865, 845, 750 cm⁻¹. — MS, *m/z* (%): 239 (4) [M⁺ + 1], 238 (24) [M⁺], 207 (17) [M⁺ - OCH₃], 206 (56) [M⁺ - HOCH₃], 141 (31) [C₆H₁₀CO₂CH₃⁺], 109 (15) [C₆H₉CO⁺], 98 (100) [C₆H₁₀O⁺], 81 (26) [C₆H₉⁺]. — C₁₄H₂₂O₃ (238.3): ber. C 70.56, H 9.30; gef. C 70.58, H 9.34.

(+)-(-)-1*S*,2*R*,1'*S*)-2-(1-Benzoyloethyl)cyclohexancarbonsäure-methylester (31c): Ausb. 0.61 g (74%), SC (E/P 1:4), GC = 97%, de (*trans*) > 98% (GC, ¹H-NMR), [α]_D²⁰ = +65.5 (*c* = 1.34, CHCl₃). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH₃-15), 1.13–1.47 (kB, 4H, CHH-3,4,5,6ax), 1.63–1.94 (kB, 4H, CHH-3,4,5,6eq), 2.09 (t/t, *J* = 11.5/3.7 Hz, 1H, CH-7), 2.24 (t/d, *J* = 11.5/3.7 Hz, 1H, CH-2), 3.51 (s, 3H, CH₃-10), 3.53 (q/d, *J* = 7/3.7 Hz, 1H, CH-8), 7.4–7.6 (kB, 3H, ArH-13,13',14), 7.85 (m, 2H, ArH-12,12'). — ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 13.8 (C-15), 25.2, 25.9 (C-4,5), 28.8 (C-6), 30.7 (C-3), 42.0, 43.6 (C-8,7), 46.3 (C-2), 51.1 (C-10), 128.0, 128.5 (C-12,12',13,13'), 132.6 (C-14), 137.6 (C-11), 176.0 (C-1), 203.5 (C-9). — IR (neat): ν̄ = 3060, 3020, 2930, 2850, 1730 (C=O, Ester), 1680 (C=O, Keton), 1595, 1580, 1445, 1435, 1375, 1355, 1325, 1290, 1255, 1220, 1190, 1165, 1135, 1120, 1070, 1050, 1030, 1000, 985, 965, 915, 840, 795, 745, 710 cm⁻¹. — MS, *m/z* (%): 275 (1) [M⁺ + 1], 274 (4) [M⁺], 243 (4) [M⁺ - OCH₃], 134 (87) [CH₃CHC(OH)C₆H₅⁺], 109 (11) [C₆H₉CO⁺], 105 (100) [C(O)C₆H₅⁺], 81 (6) [C₆H₉⁺], 67 (10) [C₅H₇⁺].

^[1] Herrn Professor Hermann Stetter zum 75. Geburtstag gewidmet.

^[2] Kurzmitteilung: D. Enders, H. J. Scherer, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1664.

^[3] ^[3a] E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **1959**, *10*, 179. — ^[3b] D. A. Oare, C. H. Heathcock, *Top. Stereochem.* **1989**, *19*, 227. — ^[3c] D. A. Hunt, *Org. Prep. Proc. Int.* **1989**, *21*, 705. — ^[3d] E. Winterfeldt, *Kontakte (Darmstadt)* **1987**, *12*. — ^[3e] E. Winterfeldt, *Kontakte (Darmstadt)* **1987**, *37*. — ^[3f] E. Winterfeldt, *Prinzipien und Methoden der stereoselektiven Synthese*,

Vieweg Verlag, Braunschweig, **1988**. — ^[3g] T. Hudlicky, J. D. Price, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1467.

^[4] ^[4a] R. D. Little, J. R. Dawson, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2609. — ^[4b] G. H. Posner, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 831. — ^[4c] W. A. Nugent, F. W. Hobbs, Jr., *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5364. — ^[4d] W. A. Nugent, F. W. Hobbs, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3376.

^[5] ^[5a] D. Enders, K. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4967. — ^[5b] D. Enders, K. Papadopoulos, B. E. M. Rendenbach, R. Appel, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3491. — ^[5c] D. Enders, B. E. M. Rendenbach, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2235. — ^[5d] D. Enders, B. E. M. Rendenbach, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1223. — ^[5e] D. Enders, B. E. M. Rendenbach, *Enantioselective Synthesis of Bioregulators in Pesticide Science and Biotechnology*, Blackwell, Oxford, **1987**, S. 17. — ^[5f] D. Enders, A. S. Demir, B. E. M. Rendenbach, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1731. — ^[5g] D. Enders, A. S. Demir, H. Puff, S. Franken, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3795. — ^[5h] D. Enders, S. Müller, A. S. Demir, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6437. — ^[5i] D. Enders, K. Papadopoulos, E. Herdtweck, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1821.

^[6] ^[6a] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *119*, 1. — ^[6b] B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 141. — ^[6c] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1. — ^[6d] W. I. Taylor, A. R. Battersby (Hrsg.): *Cyclopentanoid Terpene Derivatives (Organic Substances of Natural Origin, Vol. 2)*, M. Dekker, New York, **1969**.

^[7] ^[7a] M. Avaro, J. Levisalles, H. Rudler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 445. — ^[7b] E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1337. — ^[7c] D. Enders, H. Eichenauer, U. Baus, H. Schubert, K. A. M. Kremer, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1345.

^[8] E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617.

^[9] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.

^[10] W. J. Bailey, J. Bello, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 2741.

^[11] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 434.

^[12] C. R. Nevill, Jr., P. L. Fuchs, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2089.

^[13] D. Enders, K. Papadopoulos, unveröffentlichte Ergebnisse.

^[14] I. Shahak, J. Almog, *Synthesis* **1970**, 145.

^[15] ^[15a] M. Yamaguchi, K. Hasebe, S. Tanaka, T. Minami, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 959. — ^[15b] T. Mukaiyama, S. Kobayashi, *Stud. Nat. Prod. Chem. (Stereochem. Synth. Part B)* **1989**, *3*, 125.

^[16] D. Enders, A. Plant, *Synlett* **1990**, 725.

^[17] E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1362.

^[18] H. J. Scherer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1991**.

[100/93]