

122. Synthese makrocyclischer, α,β -ungesättigter γ -Oxolactone durch Ringerweiterungsreaktionen; ein neuer Weg zum makrocyclischen Lacton-Antibiotikum *A 26771 B*

von Stefan Bienz¹⁾ und Manfred Hesse*

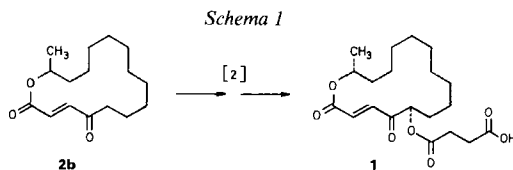
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(29.IV.87)

Synthesis of Macrocyclic α,β -Unsaturated γ -Oxolactones by Ring-Enlargement Reactions; a New Path to the Macrocyclic Lactone Antibiotic *A 26771 B*

A new synthetic route to the α,β -unsaturated γ -oxolactones **2a** and **2b**, involving two ring-enlargement reactions, is described. Ring opening of bicyclic α -nitroketones of the type **3** gave ring-enlarged compounds of the type **4** which were converted to monoprotected diketones of the type **10** by using a variation of the *Nef* reaction as a key step. Macrocyclic lactones of the type **11** were obtained by *Baeyer-Villiger* oxidation and converted into compounds of the type **2**. The conversion of **2b** to the macrocyclic lactone antibiotic *A 26771 B* (**1**) is already described in the literature.

Das makrocyclische Lacton-Antibiotikum *A 26771 B* (**1**), welches aus *Penicillium turbatum* (WESTLING) isoliert wurde [1], ist schon verschiedentlich synthetisiert worden [2] [3]. Das makrocyclische Gerüst wurde dabei jeweils durch Ringschlussreaktionen aufgebaut. Bei der Synthese von *Asaoka et al.* [2] wurde das α,β -ungesättigte γ -Oxolacton **2b** als Zwischenstufe hergestellt und in zwei weiteren Schritten in **1** übergeführt (*Schema 1*).

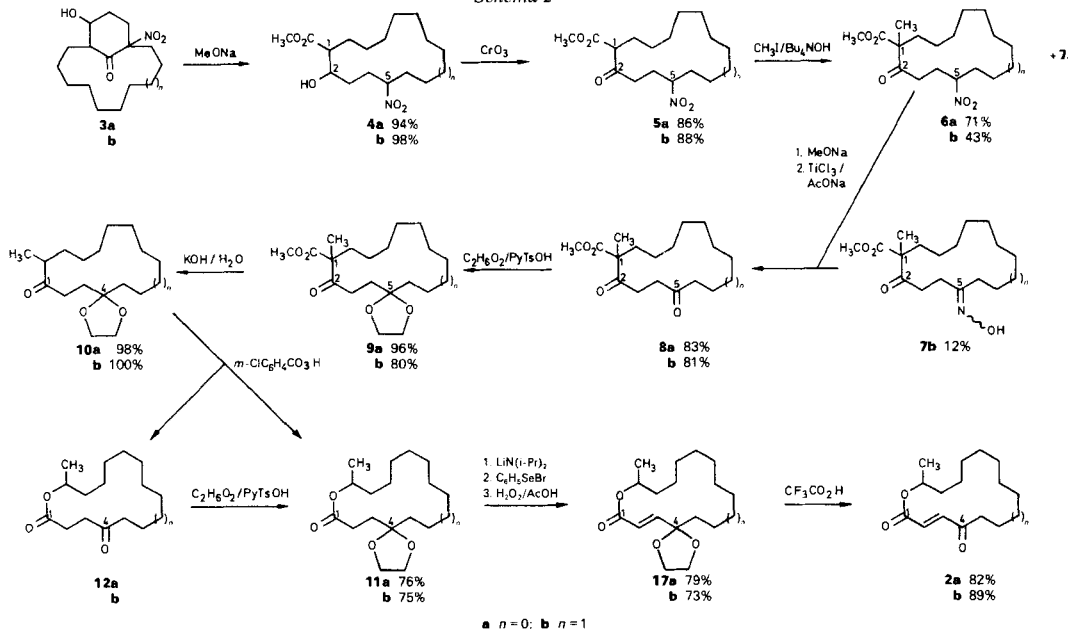


In früheren Arbeiten [4] [5] wurde bereits über Ringöffnungsreaktionen an bicyclischen α -Nitroketon-Derivaten, unter Bildung monocyclischer, ringerweiterter ε -Nitroester-Derivaten berichtet. Unter Verwendung dieses Reaktionsprinzips berichten wir im folgenden über einen neuen Weg zur Herstellung von **2b** und seines niedrigeren Homologen **2a**, ausgehend von den bicyclischen α -Nitroketon-Derivaten **3b** und **3a**.

Die Ausgangsmaterialien **3a**, **b**, hergestellt nach [5], wurden mit MeONa in MeOH behandelt und lieferten rasch und in guten Ausbeuten die ε -Nitroester-Derivate vom Typ **4** (*Schema 2*). Während **4a** aus Et₂O/Hexan farblose Nadeln ergab, konnte **4b** nicht

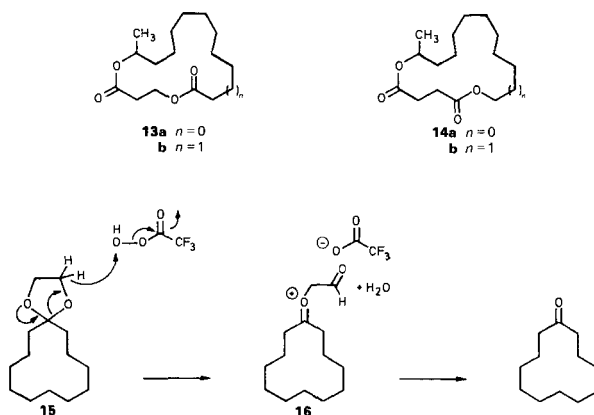
¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von St. B., Universität Zürich.

Schema 2



kristallisiert werden. Sowohl **4a** als auch **4b** fielen jeweils als Gemisch zweier Diastereoisomeren an, deren Mengenverhältnisse aus ^{13}C -NMR-Daten abgeschätzt wurden (**4a**: ca. 5:4; **4b**: ca. 1:1). CrO_3 -Oxidation von **4a, b** ergab die β -Ketoester **5a, b**, wiederum als Gemisch zweier Diastereoisomere (**5a**: farblose Nadeln, Diastereoisomerenverhältnis ca. 3:1; **5b**: farbloses Öl, Diastereoisomerenverhältnis ca. 1:1). Durch selektive Methylierung von **5a, b** an C(1) in einer Zweiphasenreaktion (CH_3I/Bu_4NOH in CH_2Cl_2/H_2O) liessen sich **6a, b** gewinnen (**6a**: farbloses Öl, nur ein Diastereoisomeres; **6b**: blassgelbes Öl, zwei Diastereoisomere ca. 4:3). Während die Transformation **5a** \rightarrow **6a** (71%) reproduzierbar ohne nennenswerte Bildung definierter Nebenprodukte ablief, wurden bei der analogen Reaktion **5b** \rightarrow **6b** (43%) die Bildung des Nebenproduktes **7b** (12%) und in kleiner Menge (DC-Evidenz) sogar die des Folgeproduktes **8b** beobachtet. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten von **5a** und **5b** steht noch aus. Die Verbindungen **6a, b** sowie **7b** wurden mittels einer modifizierten *Nef*-Reaktion [6], Behandlung mit $MeONa/MeOH$ gefolgt von $TiCl_3/AcONa$ in H_2O , in die Diketone **8a, b** übergeführt. Deren Umsetzung mit Ethylenglycol und Pyridinium-tosylat (PyTsOH) ergab die Monoethylen-acetale **9a, b**, welche durch Hydrolyse mit KOH in $EtOH/H_2O$ und gleichzeitiger Decarboxylierung in die 'mono'-geschützten, cyclischen Diketone **10a, b** übergeführt wurden. Durch *Baeyer-Villiger*-Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure, welche selektiv auf die höher substituierte Seite eines Ketons ein O-Atom einbaut, wurden aus **10a, b** die Lactone **11a, b** erhalten. Als Nebenprodukte dieser Reaktion wurden ausser den Ketolactonen **12a, b**, welche durch erneute Acetalisierung in **11a, b** zurückgeführt wurden, vermutlich die Dilactone **13a, b** und/oder die Diester **14a, b** (untersucht an **13a** bzw. **14a**, Verbindungen nicht acetalisierbar: CI-MS: $[M + 1]^+$ bei m/z 271) in ca. 3% Ausbeute gebildet (Schema 3).

Schema 3



Die Versuchsbedingungen für die *Baeyer-Villiger*-Oxidation [7] wurden an den Modellverbindungen 1-Methylcyclododecanon und Cyclododecanon-ethylen-acetal (**15**) sowie an Gemischen davon optimiert. Bei der Verwendung der stärkeren Oxidationsmittel $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ und Monopermaleinsäure wurde das Acetal von **15** quantitativ gespalten und das erhaltene Keton oxidiert. Die Behandlung von **15** mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$, gepuffert mit Na_2HPO_4 , scheiterte ebenfalls. Das Acetal **15** wurde zwar nur teilweise hydrolysiert, aber mit beendeter Hydrolyse wurde auch keine *Baeyer-Villiger*-Oxidation mehr beobachtet. Wir nehmen an, dass die Spaltung des Acetals **15** analog [8] oxidativ über ein Zwischenprodukt der Form **16** erfolgt, wobei die Persäure dabei aufgebraucht wird (*Schema 3*). Durch erneute Zugabe von Persäure wurde nämlich weitere Acetal-Spaltung und *Baeyer-Villiger*-Oxidation bis zum gemeinsamen Ende beider Reaktionen beobachtet.

Die Lactone **11a, b** wurden mit bekannten Methoden [9], durch Behandlung mit $\text{LiN}(\text{i-Pr})_2$, gefolgt von $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}$ und $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$, in die α,β -ungesättigten Lactone **17a, b** übergeführt. Die Hydrolyse der Acetale erfolgte mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$. Die so in Gesamtausbeuten von 22 bzw. 15% erhaltenen α,β -ungesättigten γ -Oxolactone **2a, b**²⁾ besitzen einen angenehmen, moschusartigen Geruch. Die Verbindung **2a** liegt interessanterweise in kristalliner Form enolisiert vor (IR (KBr): 1725s (CO_2R), 1665s ($\text{C}=\text{C}$), 1635 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1}); in Lösung (IR (CHCl_3): 1720s (CO_2R), 1695s ($\text{C}=\text{O}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$)) wurde nur die tautomere Keto-Form beobachtet. Lacton **2b** konnte nicht kristallisiert werden und liegt in reiner Form als Keto-Verbindung vor. Die Spektren von **2a, b** sind in Übereinstimmung mit denjenigen in [2], soweit diese dort beschrieben werden. Auf eine Überführung von **2b** in das Antibiotikum *A 26 771 B* (**1**) nach [2] und Korrelation mit dem Naturprodukt wurde verzichtet.

Interessant ist der Vergleich der beiden konzeptionell verschiedenen Synthesewege von **2b**. Bei derjenigen von *Asaoka et al.* [2] wird zunächst die vollfunktionalisierte

²⁾ Die Verbindungen **2a, b** isomerisierten in reiner oder gelöster Form nach einiger Zeit zu ca. 50% in die (*Z*)-isomeren Verbindungen ($^1\text{H-NMR}$: (*E*)-Isomer: 7,17, 6,59 ppm, *AB*-System, $J = 15,9$ Hz; (*Z*)-Isomer: 6,37, 6,10 ppm, *AB*-System, $J = 12,3$ Hz). Durch Behandlung mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ in CH_2Cl_2 liess sich die Doppelbindung zurück zur (*E*)-Konfiguration isomerisieren.

offenkettige Vorstufe (15-Hydroxy-4-oxo-2-hexadecensäure) hergestellt und anschliessend zu **2b** cyclisiert, wobei der letzte Schritt der ausbeutebestimmende (37 bzw. 39%) ist. Bei der von uns hier vorgestellten Methode, die als entscheidende Reaktionsstufen Ringerweiterungen beinhaltet, verläuft unerwarteterweise die Methylierung von **5b** zu **6b/7b** (55%) mit schlechter Ausbeute. Die Bildung des grossen Ringes jedoch erfolgt problemlos. Die Totalausbeuten beider Synthesen sind, bedingt durch je einen weniger gut verlaufenden Teilschritt, sehr ähnlich: 17,6 [2] bzw. 15%.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Unser Dank gilt ferner Herrn A. Guggisberg für die Hilfe bei der Kristallzucht, Frau Dr. A. Lorenzi-Riatsch für Massenspektren, Herrn H. Frohofer und Frau E. Vykoukal für IR-Spektren und Mikroanalysen sowie den Mitarbeitern von Prof. Dr. W. von Philipsborn für NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Reaktionen wurden unter Ar oder N₂ durchgeführt. Die für Reaktionen verwendeten Lsgm. wurden vorgängig getrocknet, die Lsgm. für die Aufarbeitungen und Chromatographien destilliert. Trocknung der org. Extrakte mit MgSO₄. Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck 70–230 'mesh') oder Merck-Lobar-Fertigsäule LiChroprep Si 60 (40–63 µm) Grösse A. Schmp.: Mettler FP-5/FP-52, unkorrigiert. NMR: Varian XL-200; in CDCl₃; δ in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan (= 0 ppm); ¹H-NMR bei 200 MHz, J in Hz; ¹³C-NMR bei 50,4 MHz, Multiplizitäten aus DEPT-Experimenten. MS: Varian MAT 112 S; in m/z (≥ 20% oder mit Interpretation, ab m/z 40); CI-MS: mit Isobutan als Reaktandgas; EI-MS: bei 70 eV, Direkteinlass.

1. Verbindungen 4a, b. – 1.1. *2-Hydroxy-5-nitrocyclotetradecanocarbonsäure-methylester (4a)*. In 40,0 ml 0,5M MeONa (20,0 mmol) in MeOH wurden 2,25 g (7,9 mmol) *12-Hydroxy-1-nitrobicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on (3a)* [5] bei 23° gelöst. Nach 2 min wurde mit 1 ml AcOH angesäuert und das Gemisch eingedampft. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation (Et₂O/Hexan): 2,33 g (7,4 mmol, 94%) **4a**, farblose Nadeln, 2 Diastereoisomere (ca. 5:4). Sintern 80,2°, Schmp. 90,8–95,6°. IR (KBr): 3440 (br.), 2925s, 2865, 1740s, 1555s, 1470, 1455, 1440, 1380, 1370, 1360, 1340, 1310, 1335, 1200, 1180, 1165, 1075, 1070, 1050, 1030, 1000, 980, 965, 950, 885, 875, 850, 840, 820, 785, 760, 735. ¹H-NMR: 4,62–4,53 (m, H–C(5)); 4,05–3,76 (m, H–C(2)); 3,73 (s, CH₃O); 2,78–2,73 (t-artiges m, OH, mit D₂O austauschbar); 2,60–2,46 (m, H–C(1)); 2,32–1,18 (m, 22 H). ¹³C-NMR: 175,66, 175,57 (2s, CO₂R); 85,55, 85,43 (2d, C(5)); 70,50, 68,23 (2d, C(2)); 51,82 (q, CH₃O); 50,09, 48,08 (2d, C(1)); 29,56, 29,43, 28,95, 28,27, 26,98, 26,91, 26,65, 26,42, 26,09, 25,54, 25,38, 25,09, 24,89, 24,67, 24,41, 23,89, 22,63, 22,24, 22,09, 20,30 (20r). CI-MS: 316 ([M + J]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₂₉NO₅ (315,41): C 60,93, H 9,27, N 4,44; gef.: C 60,85, H 9,17, N 4,24.

1.2. *2-Hydroxy-5-nitrocyclohexadecanocarbonsäure-methylester (4b)*. Analog 1.1 wurden 8,0 g (26,9 mmol) *13-Hydroxy-1-nitrobicyclo[10.3.1]hexadecan-16-on (3b)* mit 55,0 mmol MeONa umgesetzt. Chromatographie (Kieselgel, Et₂O/Hexan 1:1): 8,7 g (26,4 mmol, 98%) **4b**, farbloses Öl, 2 Diastereoisomere (ca. 1:1). IR (CHCl₃): 3600 (br.), 2935s, 2860, 1720s, 1550s, 1460, 1450, 1440, 1380, 1270, 1235, 1195, 1170, 1115. ¹H-NMR: 4,57–4,44 (m, H–C(5)); 3,94–3,81 (m, H–C(2)); 3,73 (s, CH₃O); 2,74 (br. s, OH, mit D₂O austauschbar); 2,55–1,21 (m, 25 H). ¹³C-NMR: 175,62, 175,59 (2s, CO₂R); 86,43, 86,10 (2d, C(5)); 70,67, 69,22 (2d, C(2)); 51,71, 51,63 (2q, CH₃O); 50,24, 49,27 (2d, C(1)); 31,25, 31,03, 30,13, 29,27, 28,16, 27,73, 26,77, 26,57, 26,44, 26,35, 26,29, 26,24, 26,16, 26,10, 24,41, 24,27, 23,31, 22,72 (18r). CI-MS: 330 ([M + J]⁺), 312 ([M – OH]⁺), 298 ([M – OCH₃]⁺), 283 ([M – NO₂]⁺), 265 ([M – NO₂ – H₂O]⁺), 251 ([M – NO₂ – CH₃OH]⁺). Anal. ber. für C₁₇H₃₁NO₅ (329,44): C 61,98, H 9,49, N 4,25; gef.: C 61,76, H 9,41, N 4,19.

2. Verbindungen 5a, b. – 2.1. *5-Nitro-2-oxocyclotetradecanocarbonsäure-methylester (5a)*. Zu einer Lsg. von 3,28 g (10,4 mmol) **4a** in 50 ml Aceton wurden langsam bei 23° 5,5 ml (12,6 mmol) Jones-Reagens (CrO₃) getropft. Nach 4 h wurden mit 3 ml i-PrOH versetzt und nach weiteren 5 min das Gemisch eingedampft, mit H₂O versetzt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die org. Phasen wurden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation (Et₂O/Hexan): 2,81 g (9,0 mmol, 86%) **5a**, farblose Nadeln, 2 Diastereoisomere (ca. 3:1). Schmp. 46,7–48,6° und 78,5–84,6°. IR (KBr): 2930s, 2860, 1740s, 1710s, 1540s, 1455, 1430, 1400, 1380, 1360, 1300, 1275, 1260, 1250, 1200, 1145, 1090, 1025, 965. ¹H-NMR: 4,66–4,47 (m, H–C(5)); 3,72, 3,71 (2s, CH₃O); 3,63,

3,46 (2*dd*, $J_1 = J_1' = 10,9$, $J_2 = 3,9$, $J_2' = 4,8$, H-C(1)); 2,94-1,04 (*m*, 22 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 204,31, 203,83 (2*s*, C(2)); 169,98, 169,73 (2*s*, CO₂R); 85,97, 84,75 (2*d*, C(5)); 59,30, 56,81 (2*d*, C(1)); 52,45 (*q*, CH₃O); 38,04, 34,90 (2*t*, C(3)); 28,93, 28,81, 27,93, 26,31, 26,08, 25,83, 25,74, 25,71, 25,41, 25,33, 24,88, 24,72, 24,46, 24,08, 23,88, 22,27, 22,10 (17*t*). CI-MS: 314 ($[M + 1]^+$), 267 ($[M - \text{NO}_2]^+$). Anal. ber. für C₁₆H₂₇NO₅ (313,40): C 61,32, H 8,68, N 4,47; gef.: C 61,31, H 8,90, N 4,31.

2.2. 5-Nitro-2-oxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (**5b**). Analog 2.1 wurden 4,35 g (13,2 mmol) **4b** mit 7,8 ml (17,8 mmol) Jones-Reagens umgesetzt. Chromatographie (Kieselgel, Et₂O/Hexan 1:5): 3,81 g (11,6 mmol, 88%) **5b**, blassgelbes Öl, 2 Diastereoisomere (ca. 1:1). IR (Film): 2930*s*, 2860, 1750*s*, 1715*s*, 1550*s*, 1460, 1435, 1410, 1365, 1260, 1200, 1170, 1125, 1075, 1010, 860, 775, 735. $^1\text{H-NMR}$: 4,68-4,38 (*m*, H-C(5)); 3,71, 3,70 (2*s*, CH₃O); 3,57-3,49 (*m*, H-C(1)); 2,88-2,57 (*m*, 2 H); 2,40-1,16 (*m*, 22 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 204,64, 204,54 (2*s*, C(2)); 169,83, 169,69 (2*s*, CO₂R); 86,35, 85,68 (2*d*, C(5)); 58,48, 57,61 (2*d*, C(1)); 52,47 (*q*, CH₃O); 37,89, 37,68 (2*t*, C(3)); 31,29, 30,48, 28,10, 28,05, 26,94, 26,87, 26,81, 26,69, 26,60, 26,50, 26,44, 26,32, 26,20, 26,01, 25,96, 25,84, 25,78, 25,72, 25,55, 23,14, 23,02 (21*t*). CI-MS: 328 ($[M + 1]^+$), 296 ($[M - \text{OCH}_3]^+$), 281 ($[M - \text{NO}_2]^+$), 249 ($[M - \text{NO}_2 - \text{CH}_3\text{OH}]^+$). Anal. ber. für C₁₇H₂₉NO₅ (327,42): C 62,36, H 8,93, N 4,28; gef.: C 62,24, H 8,86, N 4,55.

3. Verbindungen **6a**, **b**. - 3.1. 1-Methyl-5-nitro-2-oxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (**6a**). Zu einer Lsg. von 914 mg (2,92 mmol) **5a** und 0,37 ml (5,84 mmol) CH₃I in 5 ml CH₂Cl₂ wurde eine Lsg. von 992 mg (2,92 mmol) Bu₄NHSO₄ und 232 mg (5,84 mmol) NaOH in H₂O gegeben und das Gemisch 5 h stark gerührt. Die wässr. Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, der Extrakt eingedampft, in Et₂O aufgenommen, mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und über Kieselgel filtriert (Et₂O) und eingedampft. Chromatographie (Kieselgel, Et₂O/Hexan 1:4): 678 mg (2,07 mmol, 71%) **6a**, farbloses Öl. IR (Film): 2930*s*, 2860, 1740, 1710*s*, 1550*s*, 1465, 1445, 1410, 1380, 1245, 1205, 1160, 1125, 1100, 1040, 1000, 985, 875, 855, 735. $^1\text{H-NMR}$: 4,69-4,56 (*m*, H-C(5)); 3,72 (*s*, CH₃O); 2,78-2,50 (*m*, 2 H); 2,47-2,27 (*m*, 1 H); 2,19-1,91 (*m*, 2 H); 1,88-1,72 (*m*, 3 H); 1,60-1,13 (*m*, 16 H, darin bei 1,32 (*s*, CH₃-C(1)), 0,94-0,66 (*m*, 1 H)). $^{13}\text{C-NMR}$: 205,37 (*s*, C(2)); 173,79 (*s*, CO₂R); 85,21 (*d*, C(5)); 59,00 (*s*, C(1)); 52,63 (*q*, CH₃O); 35,32, 31,86, 27,79, 26,50, 25,66, 25,61, 25,45, 23,45, 23,27, 22,01, 21,05 (11*t*); 18,68 (*q*, CH₃-C(1)). CI-MS: 328 ($[M + 1]^+$), 281 ($[M - \text{NO}_2]^+$). Anal. ber. für C₁₇H₂₉NO₅ (327,42): C 62,36, H 8,93, N 4,28; gef.: C 62,26, H 8,98, N 4,19.

3.2. 1-Methyl-5-nitro-2-oxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (**6b**) und 5-(Hydroxyimino)-1-methyl-2-oxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (**7b**). Analog 3.1 wurden 3,80 g (11,6 mmol) **5b** mit 1,50 ml (24,1 mmol) CH₃I, 4,10 g (12,1 mmol) Bu₄NHSO₄ und 3,43 g (24,1 mmol) NaOH umgesetzt. Chromatographie (Kieselgel, Et₂O/Hexan 1:5): 1,70 g (5,0 mmol, 43%) **6b** und 0,44 g (1,4 mmol, 12%) **7b**, blassgelbe Öle.

6b: 2 Diastereoisomere (ca. 4:3): IR (Film): 2930*s*, 2860, 1745, 1715*s*, 1550*s*, 1460, 1380, 1245, 1150, 1125, 1040, 1010, 980, 865, 840. $^1\text{H-NMR}$: 4,67-4,29 (2 *quint.*-artige *m*, H-C(5)); 3,72 (*s*, CH₃O); 2,66-0,95 (*m*, 27 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 206,32 (*s*, C(2)); 173,75 (*s*, CO₂R); 86,80, 85,60 (2*d*, C(5)); 59,29, 59,19, 29,0, C(1)); 52,49, 52,45 (2*q*, CH₃O); 35,08, 34,79, 33,18, 32,09, 30,85, 27,20, 26,97, 26,76, 26,54, 26,41, 26,04, 25,90, 25,86, 25,67, 25,44, 23,18, 23,04, 22,63 (18*t*); 19,18, 19,09 (2*q*, CH₃-C(1)). CI-MS: 342 ($[M + 1]^+$), 295 ($[M - \text{NO}_2]^+$). Anal. ber. für C₁₈H₃₁NO₅ (341,45): C 63,32, H 9,15, N 4,10; gef.: C 64,00, H 9,01, N 4,22.

7b: 2 Diastereoisomere (ca. 3:1): IR (CHCl₃): 3590, 3360 (br.), 2930*s*, 2860, 1740, 1710*s*, 1460, 1445, 1435, 1375, 1245, 1150, 1120, 1080, 1000, 940. $^1\text{H-NMR}$: 3,75 (*s*, CH₃O); 3,06-1,99 (*m*, 7 H); 1,81-0,92 (*m*, 21 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 206,61, 206,42 (2*s*, C(2)); 173,87 (*s*, C(5)); 160,73, 160,62 (2*s*, CO₂R); 59,16, 58,95 (2*s*, C(1)); 52,43, 52,39 (2*q*, CH₃O); 35,47, 35,08, 34,78, 34,38, 28,39, 27,20, 27,10, 27,03, 26,95, 26,88, 26,64, 26,50, 26,38, 25,86, 25,60, 24,80, 23,68, 22,45, 21,91 (19*t*); 19,13, 19,03 (2*q*, CH₃-C(1)). CI-MS: 326 ($[M + 1]^+$), 308 ($[M - \text{OH}]^+$). Anal. ber. für C₁₈H₃₁NO₄ (325,45): C 66,43, H 9,60, N 4,30; gef.: C 66,16, H 9,73, N 4,50.

4. Verbindungen **8a**, **b**. - 4.1. 1-Methyl-2,5-dioxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (**8a**). Zu einer Lsg. von 122 mg (0,37 mmol) **6a** in 1 ml MeOH wurden 1,1 ml 0,5*M* MeONa (0,55 mmol) in MeOH gegeben und 10 min bei 23° gerührt. Dann wurde das Gemisch aus 285 mg (1,93 mmol) TiCl₃ und 750 mg (9,70 mmol) AcONa in je 1 ml H₂O zugegeben und noch 2 h gerührt. Nach Ansäuern mit 3*N* HCl wurde mit Et₂O extrahiert, die org. Phasen mit 10% HCl-Lsg., ges. NaHCO₃-Lsg. und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie (Kieselgel, Et₂O/Hexan 1:4): 92 mg (0,31 mmol, 83%) **8a**, farbloses, kristallisierendes Öl. Schmp. (Benzol, Nadeln) 58,2-59,0°. IR (Film): 2930*s*, 2860, 1745*s*, 1710*s*, 1465, 1435, 1405, 1375, 1245, 1195, 1120, 1090, 1060, 1020, 980, 735. $^1\text{H-NMR}$: 3,75 (*s*, CH₃O); 2,92-2,50 (*m*, 4 H); 2,48-2,40 (*m*, 2 H); 2,16-2,01 (*m*, 1 H); 1,81-1,59 (*m*, 4 H); 1,43-1,13 (*m*, 13 H, darin bei 1,39 (*s*, CH₃-C(1))); 0,91-0,80 (*m*, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 210,61 (*s*, C(5)); 207,33 (*s*, C(2)); 173,64 (*s*, CO₂R); 59,04 (*s*, C(1)); 52,20 (*q*, CH₃O); 42,22, 35,51, 34,44, 32,94, 27,46, 27,19 (6*t*); 25,93 (2 *t*, 2 CH₃); 25,55, 21,82, 21,71 (3*t*); 19,08 (*q*, CH₃-C(1)). EI-MS: 296 (10, *M*⁺), 278 (5, $[M - \text{H}_2\text{O}]^+$), 264 (25, $[M - \text{OCH}_3]^+$), 112 (87), 111 (80), 101 (44), 98 (33), 97 (24), 95 (22), 83 (25), 81 (28), 69 (51), 67 (25), 57 (21), 56 (21), 55 (100), 43 (42), 41 (95). Anal. ber. für C₁₇H₂₈O₄ (296,41): C 68,89, H 9,52; gef.: C 69,04, H 9,51.

4.2. *1-Methyl-2,5-dioxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (8b)*. Analog 4.1 wurde ein Gemisch von 1,83 g (5,37 mmol) **6b** und 1,32 g (4,06 mmol) **7b** mit 14,15 mmol MeONa, 7,23 g (48,8 mmol) TiCl_3 und 19,0 g (245,5 mmol) AcONa umgesetzt. Chromatographie (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 1:4): 2,37 g (7,65 mmol, 81%) **8b**, farbloses, kristallisierendes Öl. Schmp. ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, Plättchen) 56,0–56,7°. IR (CHCl_3): 2930_s, 2860, 1740, 1710_s, 1465, 1435, 1410, 1375, 1245, 1125, 1100, 1055, 1040, 980. $^1\text{H-NMR}$: 3,72 (s, CH_3O); 2,94–2,60 (m, 4 H); 2,48–2,41 (m, 2 H); 2,20–2,05 (m, 1 H); 1,79–0,86 (m, 20 H, darin bei 1,40 (s, $\text{CH}_3\text{-C}(1)$)). $^{13}\text{C-NMR}$: 210,13 (s, C(5)); 207,25 (s, C(2)); 174,08 (s, CO_2R); 59,06 (s, C(1)); 52,30 (q, CH_3O); 41,97, 36,20, 34,52, 32,91, 26,91 (5r); 26,83 (t, 2 CH_2); 26,63, 25,59, 25,55, 22,55, 22,20 (5r); 19,18 (q, $\text{CH}_3\text{C}(1)$). CI-MS: 311 ($[M + 1]^+$), 293 ($[M - \text{OH}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (310,44): C 69,64, H 9,74; gef.: C 69,85, H 9,94.

Analog 4.1 wurden auch die reinen Verbindungen **6b** und **7b** mit vergleichbaren Ausbeuten umgesetzt.

5. Verbindungen **9a, b**. – 5.1. *5,5-Ethylendioxy-1-methyl-2-oxocyclohexadecanocarbonsäure-methylester (9a)*. Die Lsg. von 411 mg (1,39 mmol) **8a**, 0,23 ml (4,16 mmol) Ethylenglycol und 75 mg (0,30 mmol) Pyridinium-tosylat in 10 ml Benzol wurde unter Rückfluss gekocht, wobei das Kondensat mit Molekularsieben (*Union Carbide*, 3 Å) getrocknet wurde. Nach 15 h wurden weitere 0,12 ml (2,16 mmol) Ethylenglycol zugegeben und das Gemisch noch 3 h gekocht. Benzol wurde abgedampft, der Rückstand in Et_2O aufgenommen, über Kieselgel filtriert und das Filtrat eingedampft. Kristallisation (EtOH): 455 mg (1,33 mmol, 96%) **9a**, farblose Nadeln. Schmp. 98,2–98,8°. IR (KBr): 2950_s, 2850, 1725_s, 1710_s, 1470, 1445, 1405, 1380, 1320, 1275, 1260, 1230, 1210, 1145, 1125, 1085, 1060, 1045, 1030, 1000, 980, 950, 940, 880, 855, 775, 765, 730, 720, 710. $^1\text{H-NMR}$: 3,99–3,86 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,72 (s, CH_3O); 2,57–2,49 (m, 2 H–C(3)); 2,22–1,56 (m, 6 H); 1,49–0,83 (m, 17 H, darin bei 1,33 (s, $\text{CH}_3\text{-C}(1)$)). $^{13}\text{C-NMR}$: 206,64 (s, C(2)); 173,93 (s, CO_2R); 111,39 (s, C(5)); 64,45, 64,34 (2t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 59,09 (s, C(1)); 52,44 (q, CH_3O); 34,84, 33,46, 33,38, 28,45, 26,73, 26,17, 25,50, 24,61, 23,72, 20,63, 20,47 (11r); 19,05 (q, $\text{CH}_3\text{-C}(1)$). EI-MS: 340 (21, M^+), 309 (4, $[M - \text{OCH}_3]^+$), 283 (33), 99 (100, $[\text{C}_9\text{H}_2\text{O}_2]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (340,46): C 67,03, H 9,47; gef.: C 67,30, H 9,44.

5.2. *5,5-Ethylendioxy-1-methyl-2-oxocyclopentadecanocarbonsäure-methylester (9b)*. Analog 5.1 wurden 2,72 g (8,77 mmol) **8b** mit 1,45 + 0,75 ml (39,39 mmol) Ethylenglykol und 475 mg (1,89 mmol) Pyridinium-tosylat umgesetzt. Chromatographie (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 1:4): 2,50 g (7,06 mmol, 80%) **9b**, farbloses, kristallisierendes Öl. Schmp. ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, Nadeln) 56,2–58,2°. IR (KBr): 2935_s, 2860, 1735, 1710_s, 1625_w (br.), 1460, 1445, 1430, 1410, 1380, 1355, 1340, 1310, 1280, 1245, 1225, 1170, 1135, 1085, 1050, 995, 945, 920, 875, 835. $^1\text{H-NMR}$: 3,94–3,68 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, darin bei 3,72 (s, CH_3O)); 2,72–1,15 (m, 27 H, darin bei 1,34 (s, $\text{CH}_3\text{-C}(1)$)). $^{13}\text{C-NMR}$: 207,9 (s, C(2)); 173,97 (s, CO_2R); 111,21 (s, C(5)); 64,44 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 59,23 (s, C(1)); 52,36 (q, CH_3O); 35,44, 35,32, 33,86, 29,53, 27,12, 27,02, 26,46, 26,41, 25,75, 25,64, 22,18, 22,05 (12r); 19,25 (q, $\text{CH}_3\text{-C}(1)$). EI-MS: 354 (4, M^+), 99 (100), 55 (40), 41 (30). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_5$ (354,49): C 67,77, H 9,67; gef.: C 67,50, H 9,61.

6. Verbindungen **10a, b**. – 6.1. *4,4-Ethylendioxy-14-methylcyclohexadecanon (10a)*. Ein Gemisch von 97 mg (0,29 mmol) **9a**, 1,14 ml 0,5M wässr. KOH (0,57 mmol) und 1,5 ml EtOH wurde 3 h unter Rückfluss gekocht und dann zwischen ges. NaCl-Lsg. und Et_2O verteilt. Die org. Phasen wurden mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Kristallisation ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$): 79 mg (0,28 mmol, 98%) **10a**, farblose Nadeln. Schmp. 63,3–63,9°. IR (KBr): 2990, 2930_s, 2870, 2850, 1705_s, 1465, 1450, 1410, 1375, 1350, 1305, 1285, 1250, 1240, 1220, 1200, 1165, 1150, 1130, 1110, 1100, 1090, 1060, 1050, 1020, 1000, 970, 950, 920, 885, 840, 770, 750, 735, 710. $^1\text{H-NMR}$: 3,92 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 2,64–2,49 (m, 2 H–C(2), H–C(14)); 2,03–1,78 (m, 2 H); 1,66–1,43 (m, 4 H); 1,37–1,25 (m, 14 H); 1,06 (d, $J = 6,9$, $\text{CH}_3\text{-C}(14)$). $^{13}\text{C-NMR}$: 214,05 (s, C(1)); 111,51 (s, C(4)); 64,39, 64,34 (2t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 45,93 (d, C(14)); 35,30, 33,76, 33,04, 28,44, 26,31, 26,23, 25,70, 24,86, 24,00, 23,73, 20,53 (11r); 16,47 (q, $\text{CH}_3\text{-C}(14)$). EI-MS: 282 (8, M^+), 169 (29), 99 (100), 55 (20). Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (282,43): C 72,30, H 10,71; gef.: C 72,01, H 10,76.

6.2. *4,4-Ethylendioxy-15-methylcyclopentadecanon (10b)*. Analog 6.1 wurden 2,26 g (6,38 mmol) **9b** mit 12,77 mmol KOH umgesetzt. Destillation (Luftbad, $135^\circ/3 \cdot 10^{-3}$ Torr): 1,89 g (6,38 mmol, 100%) **10b**, farbloses Öl (kristallisiert bei 3°). IR (Film): 2930_s, 2860, 1715_s, 1460, 1410, 1375, 1350, 1320, 1305, 1285, 1205, 1085, 1065, 945, 905. $^1\text{H-NMR}$: 3,94–3,88 (m, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 2,62–2,49 (m, 2 H–C(2), H–C(15)); 2,06–1,29 (m, 22 H); 1,04 (d, $J = 6,8$, $\text{CH}_3\text{-C}(15)$). $^{13}\text{C-NMR}$: 214,37 (s, C(1)); 111,37 (s, C(4)); 64,45 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 45,74 (d, H–C(15)); 37,30, 35,12, 33,58, 29,39 (4r); 26,90 (t, 2 CH_2); 26,86, 26,21, 26,11, 25,86, 25,74, 21,78 (6r); 16,83 (q, $\text{CH}_3\text{-C}(15)$). EI-MS: 296 (5, M^+), 169 (25), 99 (100), 55 (22), 41 (29). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$ (296,45): C 72,93, H 10,88; gef.: C 73,07, H 10,75.

7. Verbindungen **11a, b**. – 7.1. *4,4-Ethylendioxy-14-pentadecanolid (11a)*. Eine Lsg. von 265 mg (0,94 mmol) **10a** und 405 mg (2,35 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 5 ml CH_2Cl_2 wurde 7 d bei 23° gerührt. Das Gemisch wurde auf ges. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. gegossen, mit CH_2Cl_2 extrahiert und die org. Phasen wurden mit H_2O und ges.

NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographie (*Lobar*, Et₂O/Hexan 6,5:100): 188 mg (0,63 mmol, 67%) **11a** und ein Gemisch von **13a** und/oder **14a** (ca. 3%, CI-MS: 271 ([*M* + 1]⁺); nicht acetalisierbar) sowie **12a**, welches, analog 5.1 behandelt, 25 mg (0,08 mmol, 9%) **11a** lieferte. Gesamtmenge: 213 mg (0,71 mmol, 76%) **11a**, farbloses Öl. IR (Film): 2930_s, 2860, 1730_s, 1460, 1370, 1340, 1225, 1175, 1130, 1100, 1055, 1035, 1015, 950, 895. ¹H-NMR: 4,99–4,83 (*sext.*-artiges *m*, H–C(14)); 3,92 (*s*, OCH₂CH₂O); 2,48–2,24 (*m*, 2 H); 2,17–1,82 (*m*, 2 H); 1,67–1,24 (*m*, 18 H); 1,20 (*d*, *J* = 6,2, CH₃–C(14)). ¹³C-NMR: 173,35 (*s*, C(1)); 111,31 (*s*, C(4)); 70,75 (*d*, C(14)); 64,85, 64,76 (*2t*, OCH₂CH₂O); 35,51, 34,45, 31,87, 29,95, 27,19, 27,00, 26,76, 25,33, 25,26, 23,49 (*10t*); 20,59 (*q*, CH₃–C(14)); 20,37 (*t*). CI-MS: 299 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₇H₃₀O₄ (298,43): C 68,42, H 10,13; gef.: C 68,34, H 10,22.

7.2. 4,4-Ethylendioxy-15-hexadecanolid (**11b**). Analog 7.1 wurden 204 mg (0,69 mmol) **10b** mit 297 mg (1,73 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure umgesetzt und das dabei erhaltene **12b** in **11b** zurückgeführt. Chromatographie (*Lobar*, Et₂O/Hexan 6,5:100): 162 mg (0,52 mmol, 75%) **11b**, farbloses Öl. IR (Film): 2930_s, 2860, 1730_s, 1460, 1375, 1350, 1260, 1225, 1180, 1125, 1060, 950. ¹H-NMR: 4,98–4,83 (*m*, H–C(15)); 3,95–3,91 (*m*, OCH₂CH₂O); 2,40–2,32 (*m*, 2 H); 2,06–1,97 (*m*, 2 H); 1,69–1,17 (*m*, 23 H, darin bei 1,21 (*d*, *J* = 6,2, CH₃–C(15))). ¹³C-NMR: 173,09 (*s*, C(1)); 111,19 (*s*, C(4)); 70,90 (*d*, C(15)); 64,72, 64,67 (*2t*, OCH₂CH₂O); 35,51 (*t*, 2 CH₂); 31,47, 29,94, 27,45 (*3t*); 27,09 (*t*, 2 CH₂); 26,84, 26,01, 25,80, 23,44, 22,10 (*5t*); 20,11 (*q*, CH₃–C(15)). EI-MS: 312 (3, *M*⁺), 145 (100), 99 (77), 55 (23), 41 (25). Anal. ber. für C₁₈H₃₂O₄ (312,45): C 69,20, H 10,32; gef.: C 69,38, H 10,43.

8. Verbindungen **17a**, **b**. – 8.1. 4,4-Ethylendioxy-2-pentadecen-14-olid (**17a**). Zu einer Lsg. von 1,31 mmol LiN(i-Pr)₂, hergestellt aus 190 ml NH(i-Pr)₂ und 0,82 ml BuLi (ca. 1,6M in Hexan) und 60 ml (0,33 mmol) Hexamethylphosphortriamid in 5 ml THF wurden langsam bei –78° 98 mg (0,33 mmol) **11a** in 1 ml THF getropft. Nach 30 min wurden 1,32 mmol C₆H₅SeBr, frisch hergestellt durch Zugabe von 34 µl Br₂ in eine Lsg. von 205 mg (0,66 mmol) (C₆H₅Se)₂ in 1 ml THF, rasch zugetropft. Nach Erwärmen des Gemisches auf 0° wurden nacheinander 0,64 ml H₂O, 0,13 ml AcOH und 0,60 ml H₂O₂ (30% in H₂O) zugegeben und unter Eiskühlung noch bis zur beendeten Gasentwicklung (ca. 30 min) gerührt. Das Gemisch wurde in Et₂O/Hexan aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lsg., H₂O, 0,1N HCl und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingengt. Chromatographie (*Lobar*, Et₂O/Hexan 6,5:100): 15 mg (0,05 mmol, 15%) zurückisoliertes **11a** und 77 mg (0,26 mmol, 79% (93% bzgl. umgesetztes **11a**)) **17a**, farbloses Öl. IR (Film): 2930_s, 2855, 1720_s, 1655, 1650, 1460, 1375, 1350, 1295, 1270, 1210, 1165, 1130, 1080, 1040, 985, 960, 950, 870. ¹H-NMR: 6,71, 6,07 (*AB*, *J* = 15,7, H–C(3), H–C(2)); 5,17–5,01 (*m*, H–C(14)); 4,01–3,80 (*m*, OCH₂CH₂O); 1,86–1,24 (*m*, 21 H). ¹³C-NMR: 165,65 (*s*, C(1)); 145,62 (*s*, C(3)); 122,61 (*s*, C(2)); 108,72 (*s*, C(4)); 71,73 (*d*, C(14)); 64,82, 64,19 (*2t*, OCH₂CH₂O); 36,46, 34,24, 27,64, 27,58, 27,01, 26,82, 26,38, 24,13, 21,71 (*9t*); 20,22 (*q*, CH₃–C(14)). CI-MS: 297 ([*M* + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₇H₂₈O₄ (296,41): C 68,89, H 9,52; gef.: C 68,84, H 9,47.

8.2. 4,4-Ethylendioxy-2-hexadecen-15-olid (**17b**). Analog 8.1 wurden 200 mg (0,64 mmol) **11b** mit 2,53 mmol LiN(i-Pr)₂, 2,54 mmol C₆H₅SeBr und 1,16 ml H₂O₂ (30% in H₂O) umgesetzt. Chromatographie (*Lobar*, Et₂O/Hexan 6,5:100): 34 mg (0,11 mmol, 17%) **11b**, 145 mg (0,47 mmol, 73% (88% bzgl. umgesetztes **11b**)) **17b**, farbloses, kristallisierendes Öl. Schmp. (MeOH, Nadeln) 53,8–56,0°. IR (KBr): 3060, 2970, 2920_s, 2855, 1705_s, 1640, 1455, 1375, 1350, 1265, 1240, 1230, 1185, 1145, 1120, 1075, 1060, 1050, 1040, 1010, 985, 975, 945, 890, 875, 820, 810, 740, 730, 710. ¹H-NMR: 6,75, 6,06 (*AB*, *J* = 15,7, H–C(3), H–C(2)); 5,08–4,99 (*m*, H–C(15)); 4,01–3,82 (*m*, OCH₂CH₂O); 1,79–1,23 (*m*, 23 H, darin bei 1,27 (*d*, *J* = 6,3, CH₃–C(15))). ¹³C-NMR: 165,49 (*s*, C(1)); 145,66 (*s*, C(3)); 122,57 (*s*, C(2)); 108,64 (*s*, C(4)); 71,09 (*d*, C(15)); 64,51, 64,33 (*2t*, OCH₂CH₂O); 37,34, 35,31, 27,92, 27,12, 26,95, 26,79, 26,43, 25,85, 23,90, 21,89 (*10t*); 20,23 (*q*, CH₃–C(15)). EI-MS: 310 (8, *M*⁺), 169 (100), 168 (44), 154 (34), 143 (39), 142 (34), 141 (40), 129 (68), 128 (34), 127 (29), 126 (25), 125 (67), 116 (22), 115 (25), 99 (71), 85 (34), 69 (33), 55 (35), 45 (22), 43 (31), 41 (57). Anal. ber. für C₁₈H₃₀O₄ (310,44): C 69,64, H 9,74; gef.: C 69,40, H 9,67.

9. Verbindungen **2a**, **b**. – 9.1. 4-Oxo-2-pentadecen-14-olid (**2a**). Eine Lsg. von 66,3 mg (0,22 mmol) **17a** und 5 Tropfen CF₃CO₂H in 2 ml CH₂Cl₂ wurde 48 h bei 23° gerührt. Die Säure wurde mit Na₂HPO₄ neutralisiert, das Gemisch über Kieselgel (CH₂Cl₂) filtriert und eingengt. Chromatographie (*Lobar*, Et₂O/Hexan 6,5:100): 46,0 mg (0,18 mmol, 82%) **2a**, farbloses, kristallisierendes Öl. Schmp. (MeOH/H₂O, Nadeln) 49,2–51,0°. IR (KBr; Enolform): 3060, 2990, 2945_s, 2925_s, 2860, 1725_s, 1695, 1665_s, 1635, 1465, 1440, 1380, 1360, 1350, 1340, 1310, 1265_s, 1230, 1190, 1180_s, 1130, 1095, 1060, 1050, 1020, 995, 895, 890, 845, 830, 805, 745, 735, 710. IR (CHCl₃, Ketoform): 3030, 2980, 2935_s, 2860, 1720_s, 1695_s, 1620, 1460, 1450, 1380, 1355, 1275_s, 1190, 1125, 1090, 1050, 1035, 980. ¹H-NMR: 7,17, 6,62 (*AB*, *J* = 15,9, H–C(3), H–C(2)); 5,08–4,93 (*m*, H–C(14)); 2,78–2,37 (*ABX*₂, 2 H–C(5)); 1,81–1,20 (*m*, 19 H, darin bei 1,30 (*d*, *J* = 6,3, CH₃–C(14))). ¹³C-NMR: 201,54 (*s*, C(4)); 164,91 (*s*, C(1)); 138,50 (*s*, C(3)); 131,03 (*s*, C(2)); 73,28 (*d*, C(14)); 40,35, 34,30, 28,53, 27,47, 27,08, 27,03, 26,42, 24,99, 24,11 (*9t*); 20,12 (*q*, CH₃–C(14)). CI-MS: 253 ([*M* + 1]⁺), 235 ([*M* – OH]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₂₄O₃ (252,36): C 71,39, H 9,59; gef.: C 71,50, H 9,41.

9.2. *4-Oxo-2-hexadecen-15-olid (2b)*. Analog 9.2 wurden 120 mg (0,39 mmol) **17b** mit 20 Tropfen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ behandelt. Chromatographie (*Lobar*, $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 6,5:100): 92 mg (0,35 mmol, 89%) **2b**, farbloses Öl. IR (Film): 2980, 2930s, 2860, 1725s, 1695s, 1620, 1460, 1380, 1355, 1270s, 1255, 1180, 1130, 1070, 1055, 1020, 980. $^1\text{H-NMR}$: 7,20, 6,66 (*AB*, $J = 15,9$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(2)$); 5,16–5,01 (*m*, $\text{H-C}(15)$); 2,70–2,43 (*m*, 2 $\text{H-C}(5)$); 1,80–1,18 (*m*, 21 H, darin bei 1,30 (*d*, $J = 6,3$, $\text{CH}_3\text{-C}(15)$)). $^{13}\text{C-NMR}$: 201,02 (*s*, $\text{C}(4)$); 164,83 (*s*, $\text{C}(1)$); 137,42 (*s*, $\text{C}(3)$); 131,20 (*s*, $\text{C}(2)$); 72,22 (*d*, $\text{C}(15)$); 42,05, 34,33 (*2t*); 27,45 (*t*, 3 CH_2); 26,75, 26,67, 26,54, 24,24, 23,34 (*5t*); 19,92 (*q*, $\text{CCH}_3\text{-C}(15)$). CI-MS: 267 ($[\text{M} + 1]^+$), 249 ($[\text{M} - \text{OH}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_3$ (266,38): C 72,14, H 9,84; gef.: C 72,03, H 9,71.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. H. Michel, P. V. Demarco, R. Nagarajan, *J. Antibiot.* **1977**, *30*, 571.
- [2] M. Asaoka, N. Yanagida, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4611.
- [3] K. Tatsuta, A. Nakagawa, S. Maniwa, M. Kinoshita, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1479; K. Tatsuta, A. Amemiya, Y. Kanemura, M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 3248; B. M. Trost, S. J. Brickner, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 568; T. Fujisawa, N. Okada, M. Takeuchi, T. Sato, *Chem. Lett.* **1983**, 1271.
- [4] A. Lorenzi-Riatsch, Y. Nakashita, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 249.
- [5] A. Lorenzi-Riatsch, R. Wälchli, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2177.
- [6] J. E. McMurry, J. Melton, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4367.
- [7] N. L. Sheldon, in 'Oxidation', Ed. R. L. Augustine, M. Dekker Inc., New York, 1969, S. 237ff. und dort zit. Arbeiten.
- [8] D. H. R. Barton, P. D. Magnus, G. Smith, D. Zurr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 861.
- [9] H. J. Reich, I. L. Reich, J. M. Renga, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5813 und dort zit. Arbeiten.