

129. Synthese von Alkylphenolen und -pyrocatecholen aus *Plectranthus albidus* (*Labiatae*)

 von Christoph Bürgli¹⁾, Gui Liu²⁾ und Peter Rüedi*

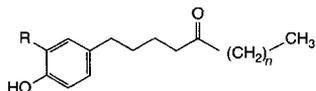
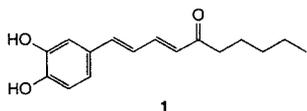
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(16.III.93)

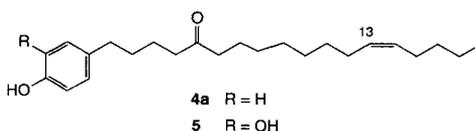
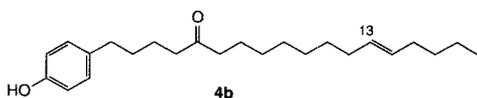
Synthesis of Alkylphenols and -catechols from *Plectranthus albidus* (*Labiatae*)

In the preceding paper, we described the isolation and structure elucidation of a series of even-numbered phenol- or pyrocatechol-derived 1-arylalkane-5-ones. To establish the assigned structures unambiguously and to have larger quantities available for physiological testing, the following compounds were prepared: in the alkylphenol series, 1-(4'-hydroxyphenyl)tetradecan-5-one (**2a**), 1-(4'-hydroxyphenyl)hexadecan-5-one (**2b**), and 1-(4'-hydroxyphenyl)octadecan-5-one (**2c**); in the alkylcatechol series, 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)decan-5-one (**3a**; not isolated as a natural compound), 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)dodecan-5-one (**3b**), 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)tetradecan-5-one (**3c**), 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)hexadecan-5-one (**3d**), 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)octadecan-5-one (**3e**), and 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)icosan-5-one (**3f**); in the alkenylphenol series, (*Z*)-1-(4'-hydroxyphenyl)octadec-13-en-5-one (**4a**) and (*E*)-1-(4'-hydroxyphenyl)octadec-13-en-5-one (**4b**); in the alkenylcatechol series, (*E,E*)-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)deca-1,3-dien-5-one (**1**) and (*Z*)-1-(3',4'-dihydroxyphenyl)octadec-13-en-5-one (**5**). All compounds proved to be identical with the previously assigned structures. Compound **1** was synthesized by regioselective aldol condensation of heptan-2-one with (*E*)-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)prop-2-enal (**6d**; *Scheme 1*), the phenols **2a–c** and the catechols **3a–f** by addition of the corresponding alkyl Grignard reagent to 5-(4'-methoxyphenyl)- or 5-(3',4'-dimethoxyphenyl)pentanal (**17c** and **18c**, resp.; *Scheme 4*), and the olefins **4a**, **4b** and **5** from **17c** or **18c** via the 9-*O*-silyl-protected 13-(4'-methoxyphenyl)- or 13-(3',4'-dimethoxyphenyl)tridecanals (**26** and **27**, resp.) and Wittig olefination as the key steps (*Scheme 5*).

1. Einleitung. – In der vorangehenden Arbeit [2] haben wir über die Isolierung und Strukturaufklärung von neuen natürlichen Antioxidantien, eine C₂-homologe Reihe langkettiger Alk(en)ylphenole (s. **2a–c** und **4a**) und -pyrocatechole (s. **1**, **3b–f** und **5**)



- | | |
|------------------------|-------------------------|
| 2a R = H, n = 8 | 3a R = OH, n = 4 |
| b R = H, n = 10 | b R = OH, n = 6 |
| c R = H, n = 12 | c R = OH, n = 8 |
| | d R = OH, n = 10 |
| | e R = OH, n = 12 |
| | f R = OH, n = 14 |

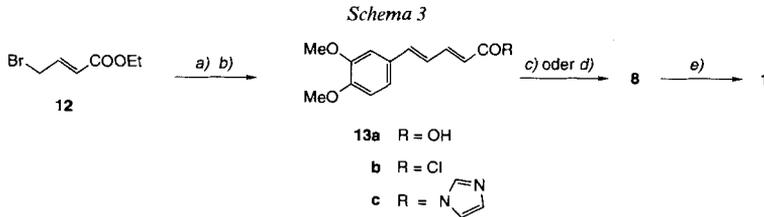


¹⁾ Aus der Dissertation [1].

²⁾ Aus der Dissertation, in Vorbereitung.

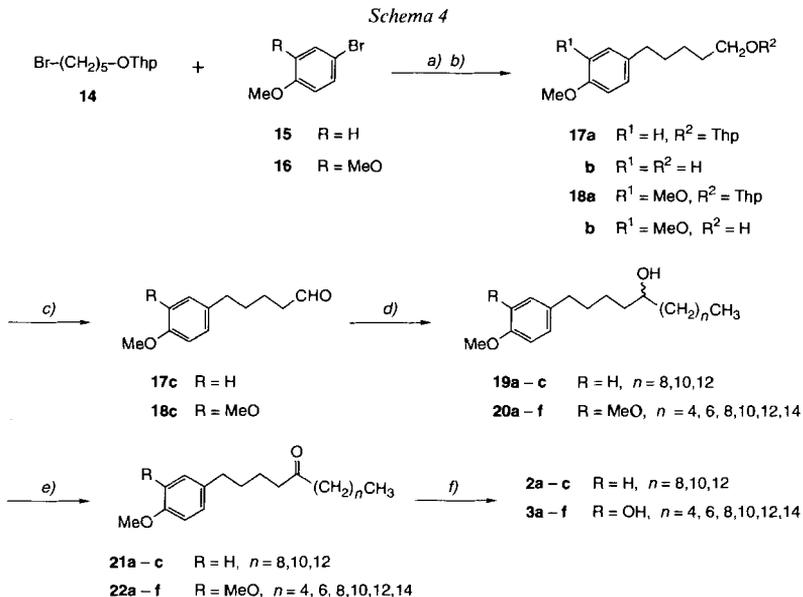
einem 5fachen Überschuss an BBr_3 und längerem Rühren bei -25° erreicht werden. Das in einer Gesamtausbeute von 28% erhaltene Pyrocatechol **1** erwies sich mit dem Naturprodukt [2] in jeder Hinsicht als identisch.

Eine alternative Synthese ist in *Schema 3* vorgestellt. Analog der Herstellung von Piperin [8] wurde aus 4-Bromocrotonsäure-ethylester (**12**) durch eine *Wittig*-Reaktion mit Veratrumaldehyd (**9**) die Säure **13a** erhalten. Kupplungsversuche am Säurechlorid **13b** mit Pentylmagnesium-bromid (vgl. [9]) oder Pentylzink-halogeniden unter Zugabe von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium als Katalysator [10] ergaben das Dienon **8** jeweils in nur etwa 10% Ausbeute. Die *Grignard*-Reaktion mit Pentylmagnesium-bromid und Imidazolid **13c** nach [9] gelang nicht. Die aktivierten Säure-Derivate **13b** und **13c** sind zu wenig elektrophil, um die Umsetzung in präparativ brauchbaren Ausbeuten zu erlauben.



a) PPh_3 , Benzol, 80° → Phosphonium-Salz; NaOEt, EtOH, dann Zugabe von **9**; KOH, EtOH, 78° (39% **13a** aus **9**).
 b) SOCl_2 , DMF, Benzol, 80° . c) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$, THF, $-78 \rightarrow +66^\circ$ (13% **8** bzgl. **13a**). d) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ZnX}$ (X = Cl, Br), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, THF, $0 \rightarrow 70^\circ$ (10% **8** bzgl. **13a**). e) BBr_3 , CH_2Cl_2 , $-78 \rightarrow -25^\circ$ (70%).

3. Phenole 2a–c und Pyrocatechole 3a–f. – Die grosse Ähnlichkeit dieser Verbindungen erlaubte das in *Schema 4* angegebene, analoge Vorgehen. Die zentralen Produkte der



a) **15** bzw. **16** + Mg, THF; Zugabe von CuI, dann von **14**, -5° . b) TsOH, MeOH. c) $(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N , CH_2Cl_2 , -78° (79% **17c** bzgl. **14**; 65% **18c** bzgl. **14**). d) $\text{Me}(\text{CH}_2)_n\text{MgBr}$, THF. e) PCC, Molekularsieb 4 Å, CH_2Cl_2 (ca. 70% **21a–c** bzgl. **17c**; ca. 60% **22a–f** bzgl. **18c**). f) BBr_3 , CH_2Cl_2 , $-78 \rightarrow -25^\circ$ (80–82% **2a–c**; 77–96% **3a–f**). a)–f): R = H, ca. 27%; R = OH, MeO, ca. 20%.

Reaktionssequenz sind die 5-Arylpentanal **17c** und **18c**, welche aus 5-Bromopentansäure mit dem 'elektrophilen' Hydrid-Donor AlH_3 [11] *via* 5-Bromopentanol zugänglich wurden (s. *Exper. Teil*). Schlüsselschritt ist dabei die Cu^1 -katalysierte *Grignard*-Reaktion des Tetrahydro-2*H*-pyranyl(Thp)-ethers **14** mit den Aryl-halogeniden **15** bzw. **16** zu den geschützten 5-Arylpentanol-Derivaten **17a** und **18a**⁴⁾. Entfernung der Schutzgruppe [**14**]→(**17b**, **18b**) gefolgt von *Swern*-Oxidation [15] ergab die Schlüsselverbindungen **17c** und **18c**. *Grignard*-Reaktion zu den C_2 -homologen sekundären Alkoholen **19a–c** bzw. **20a–f**, Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat (PCC) [16] (→ **21a–c** bzw. **22a–f**) und Ether-Spaltung mit BBr_3 analog zur Herstellung von **1** führten zu den Zielprodukten **2a–c** und **3a–f**. Die so in einer Gesamtausbeute von 27% (**2a–c**) bzw. 20% (**3a–f**) erhaltenen Verbindungen waren in jeder Hinsicht mit den Naturprodukten [2] identisch. Das im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschriebene 1-(3',4'-dihydroxyphenyl)decan-5-on (**3a**) ist nicht als Naturprodukt isoliert worden (vgl. [2]).

4. Olefine 4a, b und 5. – Analog zur Reaktionssequenz in *Schema 4* wurde aus 8-Bromooctansäure der Thp-geschützte Bromoalkohol **23** hergestellt (s. *Schema 5*). *Grignard*-Reaktion von **23** mit **17c** und **18c** zu **24a** bzw. **25a**, Schutz der sekundären OH-Gruppe mit (*tert*-Butyl)diphenylsilyl-chlorid (→ **24b**, **25b**) [17], Abspaltung der Thp-Schutzgruppe (→ **24c**, **25c**) und Oxidation führte zu den Aldehyden **26** bzw. **27**. *Wittig*-Olefinierung von **26** und **27** mit (Pentyl)triphenylphosphonium-bromid mit *t*-BuOK in THF bei -78° ergab in fast vollständiger (*Z*)-Selektivität nahezu quantitativ (*Z*)-**28a** bzw. -**29a**⁵⁾. Nach Silylether-Spaltung mit Bu_4NF [17] erhielt man die sekundären Alkohole (*Z*)-**28b** und -**29b**, welche analog *Schema 4* mit PCC zu den Ketonen (*Z*)-**30** und -**31** umgesetzt wurden. Schwierigkeiten ergaben sich bei der Demethylierung, da Versuche mit BBr_3 oder Me_3SiI [7] zu Additionsprodukten an die Doppelbindung, solche mit NaSEt analog zu [18] zu sehr schlechten Ausbeuten führten. Die Reaktion gelang schliesslich mit H_2O -freiem Na_2S in abs. 1-Methylpyrrolidin-2-on bei 200° [19]. Während die Demethylierung von (*Z*)-**30** zu **4a** gut verlief, liessen sich bei (*Z*)-**31** bisher nur 19% Ausbeute an **5** erzielen. Zusätzlich wurden *ca.* 8% Monomethyl-ether von **5** isoliert. Das (*E/Z*)-Verhältnis veränderte sich in den Schritten *h*) bis *k*) nicht.

Aus der *Wittig*-Reaktion von **26** unter Verwendung von BuLi als Base wurde ein Gemisch (*E*)/(*Z*)-**28a** 17:83 erhalten, welches zu **4a/4b** umgesetzt wurde. Präp. HPLC-Trennung ergab die reinen Diastereoisomeren **4a** und **4b**.

5. Bemerkungen. – Von den vielen bekannten Alk(en)ylphenolen und -pyrocatecholen (s. [1] [2]) sind bisher nur wenige synthetisch hergestellt worden. Relevante Arbeiten betreffen die mit den hier beschriebenen Verbindungen ähnlichen [*n*]-Gingerole [20],

⁴⁾ Um **14c** in präparativ brauchbaren Ausbeuten zu **17a** bzw. **18a** umsetzen zu können, ist ein 3facher Überschuss der entsprechenden Aryl-*Grignard*-Verbindungen (**15** bzw. **16**) und 10% CuI als Katalysator erforderlich. Versuche, durch Einsatz von anderen Katalysatoren (z. B. Li_2CuCl_4 [12]) die Ausbeute zu verbessern, brachten nicht den gewünschten Erfolg. Auch die alternative Reaktionssequenz nach [13] ausgehend von der Alkyl-*Grignard*-Verbindung aus **14c** unter verschiedenen Bedingungen mit $[\text{NiCl}_2(\text{dppp})]$ (dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan), $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ und $[\text{PdCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ als Katalysatoren führte nicht zu befriedigenden Ausbeuten (s. *Exper. Teil*).

⁵⁾ Um eine optimale Ausbeute und Stereoselektivität zu erreichen, wurde die *Wittig*-Reaktion von **26** mit verschiedenen Basen, unterschiedlichen Überschüssen an Ylid, sowie bei verschiedenen Temperaturen in THF durchgeführt; es resultierten Ausbeuten von 59–99% und (*E/Z*)-Selektivitäten von 17:83 bis 2:98 (s. [1]).

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Routinespektren und Verbrennungsanalysen.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. S. [1].

2. (E,E)-1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)deca-1,3-dien-5-on (**1**) aus 3,4-Dimethoxyzimtsäure (**6a**). 2.1. (E)-3-(3',4'-Dimethoxyphenyl)prop-2-enal (**6d**). 2.1.1. Aus 22,3 g (94 mmol) 3,4-Dimethoxyzimtsäure-ethylester (**6b**; hergestellt aus **6a** (Aldrich)) erhielt man nach Reduktion mit LiAlH_4 (7,9 g (21 mmol) in 600 ml abs. Et_2O , -10° , unter N_2) und üblicher Aufarbeitung 18,3 g 3,4-Dimethoxyzimtalkohol (**6c**), welcher ohne Reinigung direkt weiter verarbeitet wurde. Eine Lsg. von **6c** (18,2 g (94 mmol)) in CCl_4 (650 ml) wurde mit 182 g MnO_2 ('gefällt, aktiv', Merck Art. 805 985) versetzt und 45 min bei RT. gerührt. Nach Filtration durch Celite, Eindampfen und Umkristallisieren aus MeOH/EtOH erhielt man 11,5 g **6d** (64% bzgl. **6b**). Gelbe Kristalle. Schmp. 81° ([3]: $83,5^\circ$). Analoge Durchführung der Oxidation mit MnO_2 in abs. Et_2O ergab **6d** in gleicher Ausbeute und Reinheit. UV/VIS (MeOH): 236 (sh, 4,04), 246 (4,05), 303 (sh, 4,15), 335 (4,31). IR (KBr): 3080, 3040, 3005, 2965, 2930, 2840, 2730, 1670, 1620, 1600, 1515, 1470, 1423, 1400, 1275, 1225, 1165, 1130, 1015, 985, 875, 795. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 3,93, 3,94 (je s, 2 MeO); 6,61 (dd, $^3J = 15,8$, 7,7, CH(2)); 6,91 (d, $^3J = 8,3$, CH(5')); 7,08 (d, $^4J = 2,0$, CH(2)); 7,17 (dd, $^3J = 8,3$, $^4J = 2,0$, CH(6')); 7,42 (d, $^3J = 15,8$, CH(3)); 9,67 (d, $^3J = 7,7$, CHO). EI-MS: 192 (100, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3^+$), 177 (22, $[M - \text{Me}]^+$), 161 (84, $[M - \text{MeO}]^+$), 149 (23, $[M - \text{Me} - \text{CO}]^+$), 121 (20), 91 (25), 77 (30). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (192,21): C 68,74, H 6,29; gef.: C 68,74, H 6,49.

2.1.2. Veratrumaldehyd (**9**; 24,0 g, 145 mmol) wurde mit 100 ml 7,5% wässr. Acetaldehyd-Lsg. (175 mmol Acetaldehyd) in alkalischer Lsg. nach [3] umgesetzt. Die Extraktion der angesäuerten Reaktionslsg. wurde entgegen [3] mit Et_2O statt Benzol durchgeführt. Nach Trocknen und Eindampfen wurden 28,5 g weinrotes Öl erhalten. Vakuumdestillation ergab nach GC und DC keine optimale Trennung von Edukt und Produkt. Das gesamte Gemisch wurde deshalb einer SC (SiO_2 , Hexan/ Et_2O 1:1) unterworfen: 8,8 g klebriger gelber Festkörper. Umkristallisation aus MeOH ergab 3,8 g (14%; [3]: 22%) **6d**. Eine Probe wurde aus CH_2Cl_2 nochmals umkristallisiert; gelbe Kristalle, Schmp. $81-83^\circ$ ([3]: $83,5^\circ$).

Weitere Umkristallisation der Mutterlauge aus MeOH und Hexan/AcOEt ergab 3,1 g dunkelgelben DC-reinen Festkörper, der nach GC und NMR allerdings ca. 23% Nebenprodukt **10** enthielt, das mit präp. HPLC (Spherisorb-CN, 250 \times 20 mm, 5 μ , Hexan/i-PrOH 100:2,5, 30 ml/min) von **6d** abgetrennt wurde. Umkristallisation des so erhaltenen reinen (E,E)-5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienal (**10**) aus Pentan/ CH_2Cl_2 ergab gelbe, plättchenförmige Kristalle. Schmp. $90,0-91,7^\circ$. UV/VIS (MeOH): 256 (4,00), 264 (sh, 3,98), 359 (4,51). IR (KBr): 3030, 3000, 2975, 2940, 2920, 2840, 2820, 2750, 2720, 2675, 1615, 1590, 1515, 1470, 1425, 1270, 1245, 1155, 1140, 1020, 983, 855, 795. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 3,92, 3,94 (je s, 2 MeO); 6,25 (dd, $^3J = 15,1$, 8,0, CH(2)); 6,80-7,16 (m, CH(4), CH(5), CH(2'), CH(5'), CH(6')); 7,26 (ddd, $^3J = 15,1$, 9,3, $^4J = 0,9$, CH(3)); 9,60 (d, $^3J = 8,0$, CHO). EI-MS: 218 (100, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3^+$), 203 (15, $[M - \text{Me}]^+$), 189 (58, $[M - \text{CHO}]^+$), 187 (14, $[M - \text{MeO}]^+$), 175 (15, $[M - \text{Me} - \text{CO}]^+$), 174 (22), 159 (39), 158 (24), 144 (20), 115 (47), 103 (22), 77 (23).

2.1.3. Veratrumaldehyd (**9**; 1,6 g, 10 mmol) wurde nach [5] mit 1,89 g (12,8 mmol) Orthoameisensäure-triethylester und katalytischen Mengen von NH_4Cl umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 2,10 g (88%) Veratrumaldehyd-diethyl-acetal als farbloses Öl erhalten, welches nach [4] unter $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Katalyse mit Ethylvinylether umgesetzt wurde. Aufarbeitung und Destillation ergaben 1,46 g (53%) schwach gelbliches Öl, das nach GC **9** (39%) enthielt. Nach Abtrennen von **9** durch 2mal Schütteln einer Et_2O -Lsg. des Destillats mit frischer, ges. NaHSO_3 -Lsg. wurden 0,877 g (32%) 1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-1,3,3-triethoxypropan (**11**) isoliert. Die gesamte Menge (2,8 mmol) wurde nach [4] mit AcOH zu 402 mg (74%) orangem Festkörper (**6d/10**) umgesetzt. Der Anteil von **10** liess sich durch 2mal Umkristallisieren aus EtOH von 5 auf 1% (nach GC) senken, wobei auch die Ausbeute an **6d** auf 200 mg (37%) abnahm.

2.2. (E)-1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-3-hydroxydec-1-en-5-on (**7**). Zu 12,5 ml (89 mmol) H_2O -freiem (i-Pr) $_2\text{NH}$ in 175 ml abs. THF wurden bei -78° unter N_2 innerhalb von 10 min 49,25 ml (79 mmol) 1,6M BuLi in Hexan gegeben. Nach Erwärmen auf 0° , 30 min Rühren und wieder auf -78° Abkühlen wurden 10 ml (0,071 mol) Heptan-2-on zugetropft, gefolgt von 12,5 g (65 mmol) **6d** in 100 ml abs. THF (innert 1 h). Die dunkelgelbe Lsg. wurde noch 15 min weitergerührt, dann das Kühlbad entfernt und die Lsg. mit 13 ml AcOH (gelöst in 15 ml Et_2O) neutralisiert. Das THF wurde bei 40° bis auf einen kleinen Rest abgedampft, der Rückstand mit Et_2O verdünnt und die Lsg. mit H_2O gewaschen und eingedampft: 19,8 g orangegelbes Öl, das direkt weiter verarbeitet wurde. SC-Reinigung (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99:1) einer Probe ergab farbloses Öl. UV/VIS (MeOH): 263 (4,20), 292 (sh, 3,81). IR (Film): 3560-3300 (br.), 3000, 2960, 2930, 2870, 1710, 1600, 1585, 1530, 1465, 1420, 1265, 1160, 1140,

1030, 970, 800. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,89 (*t*, ³*J* = 6,6, CH₃(10)); 1,20–1,40 (*m*, CH₂(8), CH₂(9)); 1,50–1,70 (*m*, CH₂(7)); 2,46 (*t*, ³*J* = 7,4, CH₂(6)); 2,74 (*d*, ³*J* = 5,6, CH₂(4)); 3,17 (*d*, ³*J* = 3,5, OH); 3,88, 3,89 (je *s*, 2 MeO); 4,65–4,85 (*m*, mit D₂O *td*, ³*J* ≈ 6,3, 5,6, ⁴*J* ≈ 1,0, CH(3)); 6,07 (*dd*, ³*J* = 15,9, 6,3, CH(2)); 6,57 (*dd*, ³*J* = 15,9, ⁴*J* = 1,1, CH(1)); 6,81 (*d*, ³*J* = 8,6, CH(5')); 6,86–6,98 (*m*, CH(2'), CH(6')). EI-MS: *M*⁺ nicht sichtbar, 288 (< 1, [*M* – H₂O]⁺), 192 (42, [*M* – MeCOC₅H₁₁]⁺), 177 (12, [192 – Me]⁺), 166 (11), 161 (49, [192 – MeO]⁺), 149 (16, [192 – Me – CO]⁺), 121 (15), 91 (21), 84 (15), 77 (30). CI-MS: [*M* + H]⁺ nicht sichtbar, 289 (47, [*M* + H – H₂O]⁺), 193 (100, [*M* + H – MeCOC₅H₁₁]⁺), 115 (100, [MeCOC₅H₁₁ + H]⁺).

2.3. (E,E)-1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)deca-1,3-dien-5-on (**8**). Zu 19,3 g (63 mmol) **7** in 500 ml abs. AcOEt wurden 0,24 g (1,3 mmol) TsOH · H₂O gegeben und unter N₂ und Lichtausschluss 1 h unter Rückfluss gekocht (hellgelb → grünlich → dunkelgelb). Aufarbeitung und SC (500 g SiO₂, Hexan/Et₂O, steigende Polarität) ergab aus den vereinigten Hauptfraktionen 13,42 g (74% bzgl. **6d**) **8**. Nach Umkristallisation aus Hexan/Et₂O, gelbe Nadeln. Schmp. 73,9–75,5°. UV/VIS (MeOH): 256 (3,97), 264 (sh 3,95), 356 (4,47). IR (KBr): 3070, 3025, 3000, 2950, 2935, 2860, 1680, 1610, 1585, 1510, 1465, 1445, 1425, 1370, 1365, 1270, 1250, 1155, 1140, 1075, 1025, 1010, 960, 855, 770. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,90 (*t*, ³*J* = 6,5, CH₃(10)); 1,20–1,45 (*m*, CH₂(8), CH₂(9)); 1,55–1,75 (*m*, CH₂(7)); 2,58 (*t*, ³*J* = 7,4, CH₂(6)); 3,90, 3,92 (je *s*, 2 MeO); 6,25 (*d*, ³*J* = 15,4, CH(4)); 6,68–7,10 (*m*, CH(1), CH(2), CH(2'), CH(5'), CH(6')); 7,31 (*dd*, ³*J* = 15,4, 10,1, CH(3)). EI-MS: 288 (67, *M*⁺, C₁₈H₂₄O₅⁺), 273 (4, [*M* – Me]⁺), 257 (6, [*M* – MeO]⁺), 232 (11, [(MeO)₂C₆H₃(CH=CH)₂COMe]⁺), 217 (100, [*M* – C₃H₁₁]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH=CH)₂CO]⁺ oder [232 – Me]⁺), 201 (10, [232 – MeO]⁺), 189 (89, [*M* – COC₅H₁₁]⁺), 174 (18), 158 (18), 151 (29), 115 (20), 77 (12).

2.4. Dienon **1**. Eine Lsg. von 500 mg (1,74 mmol) **8** in 0,7 ml abs. CH₂Cl₂ wurde unter Ar zu einer auf –78° gekühlten Lsg. von 2,2 g (8,7 mmol) BBr₃ in 8 ml CH₂Cl₂ getropft. Rühren über Nacht bei –25° ergab eine schwarzrote Lsg., welche auf 250 ml Eiswasser gegossen wurde. Nach 30 min Rühren wurde mit NaCl gesättigt und mit CH₂Cl₂ extrahiert. SC (50 g neutral gewaschenes SiO₂ für DC, CH₂Cl₂/MeOH, steigende Polarität) ergab 315 mg (70%) dunkelgelben Festkörper, nach Umkristallisation aus Hexan/AcOEt [2] gelbe Kristalle von **1**. Schmp. 119,5–121°. Misch-Schmp. mit Naturprodukt **1** [2]: keine Depression. Chromatographisches Verhalten, UV/VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR und EI- und CI-MS: mit denjenigen des Naturprodukts übereinstimmend, vgl. [2]. Anal. ber. für C₁₆H₂₀O₃ (260,33): C 73,82, H 7,74; gef.: C 73,55, H 7,79.

3. **1** aus 4-Bromocrotonsäure-ethylester (**12**). 3.1. (E,E)-5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-diensäure (**13a**). Aus 4-Bromocrotonsäure-ethylester (**12**) und (**9**) wurde nach [8] **13a** in 39% Ausbeute (bzgl. **9**) hergestellt; 7,3 g braunorange Kristalle. Schmp. 203–205°. Oxidation von **10** ergab ebenfalls leicht **13a**. ¹H-NMR (200 MHz, (D₆)DMSO): 3,79, 3,81 (je *s*, 2 MeO); 5,95 (*d*, ³*J* = 15,1, CH(2)); 6,90–7,18 (*m*, CH(4), CH(5), CH(5'), CH(6')); 7,21 (*d*, ³*J* = 1,7, CH(2')); 7,34 (*ddd*, ³*J* = 15,1, 7,8, ⁴*J* = 2,7, CH(3)). EI-MS: 234 (63, *M*⁺, C₁₃H₁₄O₄⁺), 189 (100, [*M* – H – CO₂]⁺), 174 (24, [189 – Me]⁺), 158 (16, [189 – MeO]⁺), 145 (6), 131 (7), 115 (11), 91 (48).

3.2. (E,E)-5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienoyl-chlorid (**13b**). Nach [9] wurde 1,0 g (4,3 mmol) **13a** in 15 ml abs. Benzol suspendiert und nach Zugabe von 0,31 ml (4,3 mmol) SOCl₂ 2 h unter Rückfluss gekocht. Der beim Eindampfen entstehende Festkörper wurde für die folgenden Reaktionen jeweils im entsprechenden Lsgm. aufgenommen.

3.3. Kettenverlängerung von **13b**. 3.3.1. Mit Pentylmagnesium-bromid. Eine Lsg. der Grignard-Verbindung aus 0,32 g (2,1 mmol) Pentyl-bromid und 0,05 g (2,1 mmol) Mg in 8 ml abs. THF wurde unter N₂ bei –78° nach [9] mit 0,53 g (2,1 mmol) **13b** in 7 ml abs. THF umgesetzt. DC-Kontrolle nach Aufwärmen auf RT.: nur wenig Produkt. Es wurde deshalb noch 18 h bei RT. gerührt, dann 5 h unter Rückfluss gekocht. Hydrolyse mit 2N HCl, Extraktion mit Et₂O und SC (SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂ 2:1) ergaben 80 mg **8** (13% bzgl. **13a**).

3.3.2. Mit Pentylzink-halogeniden. Eine Lsg. der Grignard-Verbindung (s. 3.3.1) in 8 ml abs. THF wurde unter N₂ auf 0° gekühlt und nach [10] mit 0,29 g (2,1 mmol) trockenem ZnCl₂ versetzt. Nach 1 h Rühren bei 0° wurden 125 mg (0,1 mmol) [Pd(PPh₃)₄] und 0,53 g (2,1 mmol) **13b** dazugegeben und weitere 30 h bei RT. (DC-Kontrolle) und dann 5 h unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung und Reinigung (s. 3.3.1) ergaben 60 mg **8** (10% bzgl. **13a**).

3.3.3. Über 1-[(E,E)-5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)penta-2,4-dienoyl]-1H-imidazol (**13c**). Nach [9] wurden 1,09 g (4,3 mmol) **13b** und 0,55 g (8,1 mmol) 1H-Imidazol in 10 ml H₂O-freiem Benzol suspendiert, 40 h bei RT. gerührt und abfiltriert. Der Filtrierrückstand wurde mit Benzol gewaschen und getrocknet: 1,08 g (88%) **13c**. Orange Kristalle. Schmp. 145°. EI-MS: 284 (9, *M*⁺, C₁₆H₁₆N₂O₅⁺), 217 (100, [*M* – C₃H₃N₂]⁺), 189 (14, [217 – CO]⁺), 174 (14, [189 – Me]⁺), 158 (16, [189 – MeO]⁺), 145 (9), 131 (13), 115 (24), 91 (60).

Eine Suspension von **13c** (1,06 g, 3,7 mmol) in 25 ml abs. THF wurde unter N₂ bei RT. mit einer Lsg. von Pentylmagnesium-bromid (aus 0,64 g (4,2 mmol) Pentyl-bromid und 0,1 g (4,2 mmol) Mg in 16 ml abs. THF) versetzt. Nach 15 h Rühren bei RT. und anschliessendem Erhitzen unter Rückfluss konnte kein **8** nachgewiesen werden (DC-Kontrolle). Nach Hydrolyse wurden nur Edukt **13c** und freie Säure **13a** isoliert.

4. *Alkylphenole 2a-c*. 4.1. (*5-Bromopentyl*)-(tetrahydro-2'-H-pyran-2'-yl)-ether (**14**)⁶. 4.1.1. *5-Bromopentan-1-ol*. Nach [11] wurden 8,36 g (0,22 mol) LiAlH₄ zu 250 ml abs. THF gegeben und unter N₂ 60 min gerührt. Danach wurde auf 0° gekühlt, langsam mit 6,2 ml (0,11 mol) konz. H₂SO₄ (Merck, p. a.) versetzt, 1 h bei RT. gerührt, dann wieder auf 0° gekühlt und 18,1 g (100 mmol) 5-Bromopentansäure in 25 ml abs. THF so versetzt, dass die Temp. nicht über 2° stieg. Nach ca. 15 min wurde unter Kühlung mit 25 ml THF/H₂O 1:1 hydrolysiert. Danach wurde eine Lsg. von 40 g Na₂CO₃ in 100 ml H₂O hinzugefügt und sofort über *Celite* abfiltriert. Nach Zugabe von ca. 3 g NH₄Cl wurde das THF bei 40° bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, der Rückstand mit Et₂O verdünnt und mit ges. NH₄Cl-Lsg. gewaschen: 14,1 g farbloses Öl (Reinheit 93% (GC)), welches ohne Reinigung weiter verwendet wurde. Diese Reaktion wurde auch ausgehend von 26,1 g (125 mmol) 5-Bromopentansäure-ethylester, 6,7 g (175 mmol) LiAlH₄ und 4,9 ml (88 mmol) konz. H₂SO₄ durchgeführt. Nach 120 min Rühren und Aufarbeitung (s. oben) isolierte man 18,2 g (87%) farbloses Öl, welches nach GC noch 11% Edukt enthielt. Eine einfache Abtrennung war nicht möglich.

4.1.2. *Thp-Ether 14*. Nach [28] wurden 13,37 g (80 mmol) 5-Bromopentan-1-ol mit 11 ml (122 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran in 300 ml abs. CH₂Cl₂ und 76 mg (0,4 mmol) TsOH · H₂O bei 0° umgesetzt. Destillation bei 85°/10⁻² Torr ergab 16,4 g **14** (82%), farbloses Öl.

4.2. [*5-(4'-Methoxyphenyl)pentyl*]-(*tetrahydro-2''H-pyran-2''-yl*)-ether (**17a**). 4.2.1. *Reaktion von 14c mit der Grignard-Verbindung aus 1-Bromo-4-methoxybenzol (15)*. Eine Lsg. von 22,4 ml (179 mmol) **15** in 40 ml abs. THF wurde unter N₂ zu 4,36 g (180 mmol) Mg in 80 ml abs. THF getropft und ca. 30 min unter Rückfluss gekocht (→Mg aufgelöst). Nach Abkühlen wurde die Lsg. zu einer auf -5° gekühlten und vor Licht geschützten Suspension von 3,41 g (18 mmol) CuI in 40 ml abs. THF gegeben, 30 min gerührt und mit 15,0 g (60 mmol) **14c** in 75 ml abs. THF tropfenweise versetzt. Nach Entfernen der Kühlung wurde 2 Tage bei RT. gerührt, mit 100 ml ges. NH₄Cl-Lsg. unter Eiskühlung hydrolysiert, die org. Phase mit ca. 250 ml Et₂O verdünnt und mit ges. NH₄Cl-Lsg. gewaschen. Eindampfen ergab 28,8 g grünliches Öl (65% rein nach GC), das mit einem weissen Festkörper verunreinigt war. Das Öl wurde in wenig Et₂O gelöst und das nur schlecht lösliche weisse 4,4'-Dimethoxybiphenyl (¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 3,82 (s, 6 H); 6,75–8,2 (AA'BB', 8 H)) abfiltriert. Niedersiedende Verunreinigungen (Methoxybenzol und **15**) wurden nach Filtrieren der Et₂O-Lsg. über wenig SiO₂ i. HV. bei 70° entfernt. Beim Lösen in MeOH fiel nochmals 4,4'-Dimethoxybiphenyl aus. Nach Filtration und Eindampfen wurden 18,3 g farbloses Öl erhalten, das in dieser Reinheit (92% nach GC) weiter umgesetzt wurde. Eine Probe wurde an SiO₂ (Hexan/CH₂Cl₂, steigende Polarität) gereinigt: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,25–2,00 (m, 12 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(3'') bis CH₂(5'')); 2,55 (t, ³J = 7,2, CH₂(5)); 3,25–4,00 (m, CH₂(1), CH₂(6'')); 3,77 (s, MeO); 4,54 (m, CH(2'')); 6,80 (BB' von AA'BB', J = 8,8, CH(3'), CH(5'')); 7,08 (AA' von AA'BB', J = 8,8, CH(2'), CH(6'')).

4.2.2. *Reaktion von 15 mit der Alkyl-Grignard-Verbindung aus 14c*. Die aus **14c** hergestellte Grignard-Verbindung wurde unter Zugabe von verschiedenen Katalysatoren mit äquimolaren Mengen eines Halogenoanisols umgesetzt⁶). Resultate: *Tabelle*. Der Ansatz mit der nach GC besten Ausbeute ergab nach Aufarbeitung (s. oben) **17a** in 50% Ausbeute (Reinheit nach GC 90%).

Tabelle. Ausbeuten [%] an **17a** (nach GC) für die Reaktion der Grignard-Verbindung aus **14c** mit einem Halogenoanisol mit verschiedenen Katalysatoren (2 Tage Rühren bei RT.)

Halogenoanisol	Katalysator ^{a)}	Lsgm.	Produktgemisch [%]			
			17a	Edukt	Halogenoanisol	Anisol
4-Iodoanisol	1% [NiCl ₂ (dppp)]	THF/Et ₂ O	16	15	30	10
15	1% [NiCl(dppp)]	THF/Et ₂ O	63	7	16	2
15	1% [NiCl ₂ (Ph ₃ P) ₂]	THF/Et ₂ O	15	28	29	9
15	1% [PdCl ₂ (Ph ₃ P) ₂]	THF/Et ₂ O	9	33	29	11
15	10% CuI	THF	1	42	32	9

^{a)} dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan.

⁶⁾ Thp geschützte ω-Halogenoalkanele verschiedener Kettenlängen sind im Zusammenhang mit Arbeiten an Pheromonen mehrfach beschrieben worden (s. die Übersicht [27]). Die ω-Bromoalkohole wurden bisher durch Umsatz der entsprechenden 1,ω-Alkandiole mit HBr hergestellt s. z. B. [28] [29]. Der hier beschriebene Weg ist eine Alternative und verhindert die Bildung der Dibromide.

4.3. 5-(4'-Methoxyphenyl)pentanol (**17b**). Eine Lsg. von 18,27 g (66 mmol) **17a** in 500 ml MeOH und 0,13 g (0,7 mmol) TsOH·H₂O wurden bei RT. 4 h gerührt. Dann wurde eingedampft und der Rückstand mit Et₂O versetzt und aufgearbeitet: 13,6 g gelbliches Öl (89% rein nach GC), das ohne weitere Reinigung weiter verwendet wurde. Eine Probe wurde an SiO₂ (Hexan/Et₂O 3:1) gereinigt. IR (Film): 3550–3150 (br.), 3050, 3020, 3000, 2930, 2850, 1610, 1580, 1520, 1460, 1300, 1240, 1175, 1035, 825. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,25–1,75 (m, CH₂(2) bis CH₂(4), OH); 2,55 (t, ³J = 7,1, CH₂(5)); 3,60 (t, ³J = 6,0, CH₂(1)); 3,76 (s, MeO); 6,80 (BB' von AA'BB', J = 8,7, CH(3'), CH(5')); 7,08 (AA' von AA'BB', J = 8,7, CH(2'), CH(6')). CI-MS: 195 (20, [M + H]⁺), 194 (35, M⁺, C₁₂H₁₈O₂⁺), 177 (100, [M + H – H₂O]⁺), 121 (67, [MeOC₆H₄CH₂]⁺).

4.4. 5-(4'-Methoxyphenyl)pentanal (**17c**). Nach [15] gab man unter Ar zu einer auf –78° gekühlten Lsg. von 6,2 ml (72 mmol) (COCl)₂ in 165 ml abs. CH₂Cl₂ 10,3 ml (144 mmol) DMSO in 35 ml abs. CH₂Cl₂. Dann wurde 2 min gerührt und mit 12,75 g (66 mmol) **17b** in 65 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt (→ trübe Lsg.). Nach 20 min Rühren wurden 45,7 ml (328 mmol) Et₃N hinzugefügt (Temp. < –50°). Die viskose Lsg. wurde noch 5 min bei < –50° gerührt, dann das Kühlbad entfernt und auf RT. aufwärmen gelassen. Nach 30 min (DC: kein Edukt mehr) wurde aufgearbeitet und bei 110°/10⁻² Torr destilliert: 8,19 g **17c** als farbloses Öl. SC (SiO₂ Hexan/CH₂Cl₂, steigende Polarität) des teilweise polymerisierten Destillationsrückstands und erneute Destillation ergaben zusätzlich 0,85 g **17c** (total 79% bzgl. **17a**). IR (Film): 3050, 3020, 3000, 2925, 2850, 2825, 2710, 1725, 1610, 1580, 1520, 1460, 1300, 1245, 1175, 1035, 830. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,45–1,80 (m, CH₂(3), CH₂(4)); 2,30–2,65 (m, CH₂(2), CH₂(5)); 3,77 (s, MeO); 6,81 (BB' von AA'BB', J = 8,7, CH(3'), CH(5')); 7,08 (AA' von AA'BB', J = 8,7, CH(2'), CH(6')); 9,73 (t, ³J = 1,8, CHO). CI-MS: 193 (65, [M + H]⁺), 192 (100, M⁺, C₁₂H₁₆O₂⁺), 175 (75, [M + H – H₂O]⁺), 147 (30), 121 (50, [MeOC₆H₄CH₂]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₁₆O₂ (192,26): C 74,97, H 8,39; gef.: C 74,73, H 8,55.

4.5. Ketone **21a-c**. Zu 62 mg (2,55 mmol) Mg in 2,5 ml abs. THF wurden unter Ar 497 mg (2,4 mmol) 1-Bromononan in 1 ml abs. THF getropft und 30 min unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurden 390 mg (2,02 mmol) **17c** in 1 ml abs. THF zugegeben und über Nacht gerührt. Hydrolyse mit ges. NH₄Cl-Lsg., Extraktion mit Et₂O und Waschen der org. Phase mit ges. NH₄Cl-Lsg. ergaben nach Eindampfen 630 mg **19a** als weissen Festkörper, der ohne Reinigung direkt weiter verwendet wurde.

Nach [16] wurden 640 mg (2,97 mmol) PCC und 2 Spatelspitzen pulverisiertes Molekularsieb 4 Å (Fluka Art. 69836) unter Ar in 4 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert und unter starkem Rühren rasch mit 630 mg (1,97 mmol) **19a** in 0,4 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Nach 90 min Rühren unter Lichtausschluss wurden 4 ml abs. Et₂O zur schwarzen Lsg. gegeben und durch wenig SiO₂ filtriert (trotz Nachspülen mit Et₂O und CH₂Cl₂ blieb ein schwarzer, teerartiger Niederschlag an der Kolbenwand zurück). Eindampfen der filtrierten Lsg. und SC (30 g SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂ 1:1) ergaben 444 mg (68% bzgl. **17c**) 1-(4'-Methoxyphenyl)tetradecan-5-on (**21a**). Weisser Festkörper. IR (KBr): 3060, 3020, 2960, 2920, 2850, 1700, 1615, 1515, 1470, 1420, 1255, 1180, 1035, 815, 805. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,87 (br. t, ³J ≈ 5,3, CH₃(14)); 1,25 (br. s, 12H, CH₂(8) bis CH₂(13)); 1,40–1,85 (m, CH₂(2), CH₂(3), CH₂(7)); 2,25–2,70 (m, CH₂(1), CH₂(4), CH₂(6)); 3,77 (s, MeO); 6,80 (BB' von AA'BB', J = 8,8, CH(3'), CH(5')); 7,08 (AA' von AA'BB', J = 8,8, CH(2'), CH(6')). CI-MS: 319 ([M + H]⁺, C₂₁H₃₅O₂⁺).

Analoge Kettenverlängerung von **17c** mit C₁₁MgBr bzw. C₁₃MgBr und Oxidation ergaben die Ketone **21b** und **21c** (je 71%). IR- und ¹H-NMR: im wesentlichen gleich wie die von **21a**. CI-MS (NH₃) von **21b**: 364 ([M + NH₃]⁺, C₂₃H₃₉O₂⁺). CI-MS (NH₃) von **21c**: 392 ([M + NH₃]⁺, C₂₅H₄₃O₂⁺).

4.6. Alkylphenole **2a-c**. Analog **2.4** mit 367 mg (1,15 mmol) **21a**, 6 ml CH₂Cl₂, 1,15 g (4,61 mmol) BBr₃ und 5 ml CH₂Cl₂. Aufarbeiten (300 ml Eiswasser, 1 h Rühren) und SC (18 g SiO₂ für DC, Hexan/CH₂Cl₂, steigende Polarität) ergaben 284 mg (81%) 1-(4'-Hydroxyphenyl)tetradecan-5-on (**2a**). Weisse Kristalle. Schmp. 59,5–60,5°. Nach Mischschmp., DC, GC, HPLC, UV/VIS, ¹H-NMR und MS identisch mit Naturprodukt **2a** [2]. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃⁷): 13,9 (C(14)); 22,4 (C(13)); 23,3, 23,7 (C(3), C(7)); 29,0–29,2 (C(8) bis C(11)); 31,0, 31,6 (C(2), C(12)); 34,6 (C(1)); 42,4, 42,7 (C(4), C(6)); 115,1 (C(3'), C(5')); 129,1 (C(2'), C(6')); 133,6 (C(1')); 153,9 (C(4')); 213,0 (C(5)). Anal. ber. für C₂₀H₃₂O₂ (304,47): C 78,90, H 10,59; gef.: C 78,95, H 10,44.

Analog wurden **21b** und **21c** zu **2b** (82%) bzw. **2c** (80%) umgesetzt. Nach Mischschmp., DC, GC, HPLC, UV/VIS, ¹H-NMR und MS identisch mit den Naturprodukten **2b** und **2c** [2].

1-(4'-Hydroxyphenyl)hexadecan-5-on (**2b**): Weisse Kristalle. Schmp. 68,5–69°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃⁷): 13,9 (C(16)); 22,5 (C(15)); 23,3, 23,7 (C(3), C(7)); 29,0–29,4 (C(8) bis C(13)); 31,0, 31,7 (C(2), C(14)); 34,6 (C(1)); 42,5, 42,7 (C(4), C(6)); 115,1 (C(3'), C(5')); 129,1 (C(2'), C(6')); 133,6 (C(1')); 153,9 (C(4')); 213,0 (C(5)). Anal. ber. für C₂₂H₃₆O₂ (332,52): C 79,47, H 10,91; gef.: C 79,62, H 10,87.

1-(4'-Hydroxyphenyl)octadecan-5-on (**2c**): Weisse Kristalle. Schmp. 75,5–76°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃⁷): 13,9 (C(18)); 22,5 (C(17)); 23,3, 23,7 (C(3), C(7)); 29,0–29,2, 29,3, 29,5 (C(8) bis C(15)); 31,0, 31,7 (C(2), C(16)); 34,6

⁷) Wegen der geringen Mengen an natürlichen Substanzen (s. [2]) werden hier die ¹³C-NMR-Spektren der synthetischen Produkte angegeben. In [2] sind sie nur für das Gemisch beschrieben worden.

(C(1)); 42,4, 42,7 (C(4), C(6)); 115,1 (C(3'), C(5')); 129,1 (C(2'), C(6')); 133,6 (C(1')); 153,9 (C(4')); 213,0 (C(5)). Anal. ber. für $C_{24}H_{40}O_2$ (360,58): C 79,94, H 11,18; gef.: C 79,78, H 10,91.

5. Alkylpyrocatechole **3a-f**. 5.1. [*5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)pentyl*]-(*tetrahydro-2''H-pyran-2''-yl*)-ether (**18a**). 5.1.1. *Reaktion von 14c mit der Grignard-Verbindung aus 1-Bromo-3,4-dimethoxybenzol (16)*. Analog zu 4.2.1 wurden aus 85,5 ml (394 mmol) **16**, 90 ml abs. THF, 9,60 g (395 mmol) Mg, 180 ml abs. THF, 7,5 g (39 mmol) CuI, 90 ml abs. THF, 36,6 g (146 mmol) **14** and 165 ml abs. THF nach Aufarbeitung und SC (600 g SiO₂, Hexan/AcOEt, steigende Polarität) 76,64 g **18a** als farbloses Öl erhalten. Obwohl dieses Rohprodukt noch relativ viel 1,2-Dimethoxybenzol enthielt (GC), wurde es direkt weiter verwendet. Eine Probe wurde an SiO₂ (Hexan/CH₂Cl₂, steigende Polarität) gereinigt: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,25–2,00 (*m*, 12 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(3'') bis CH₂(5'')); 2,56 (*t*, ³*J* = 7,2, CH₂(5)); 3,25–4,00 (*m*, CH₂(1), CH₂(6'')); 3,84 (*s*, MeO); 3,86 (*s*, MeO); 4,55 (*m*, CH(2'')); 6,50–6,85 (*m*, CH(2'), CH(5'), CH(6')).

5.1.2. *Reaktion von 16 mit der Alkyl-Grignard-Verbindung aus 14*. Das Grignard-Reagens aus **14** wurde mit einer äquimolaren Menge **16** umgesetzt (s. 4.2.2). Die Ausbeute (GC) nach 4 Tagen Rühren bei RT. betrug nur 6% (neben **16** (46%), Pentyl(tetrahydro-2H-pyranyl)ether (19%) und 1,2-Dimethoxybenzol (16%).)

5.2. *5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)pentanol (18b)*. Analog zu 4.4 erhielt man aus 76,0 g **18a** in 700 ml MeOH und 0,20 g (1,1 mmol) TsOH·H₂O nach SC (600 g SiO₂, Hexan/AcOEt, steigende Polarität) 25,4 g (77% bzgl. **14**) **18b**. Farbloses Öl. IR (Film): 3600–3100 (br.), 3000, 2940, 2860, 1605, 1525, 1475, 1270, 1245, 1165, 1150, 1035, 810, 770. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,20–1,90 (*m*, CH₂(2), CH₂(3), CH₂(4)); 1,96 (br. *s*, OH); 2,56 (*t*, ³*J* = 7,5, CH₂(5)); 3,61 (*t*, ³*J* = 6,2, CH₂(1)); 3,83, 3,85 (je *s*, 2 MeO); 6,50–6,85 (*m*, CH(2'), CH(5'), CH(6')).

5.3. *5-(3',4'-Dimethoxyphenyl)pentanal (18c)*. Analog zu 4.3 wurden 10,4 ml (119 mmol) (COCl)₂ in 180 ml CH₂Cl₂, 17,4 ml (245 mmol) DMSO in 60 ml CH₂Cl₂, 24,8 g (11 mmol) **18b** in 110 ml CH₂Cl₂ und 77,6 ml (557 mmol) Et₃N umgesetzt und aufgearbeitet. SC (600 g SiO₂, Hexan/AcOEt 3:1) ergab 20,6 g (84%; 65% bzgl. **14c**) **18c**. Farbloses Öl. IR (Film): 3000, 2940, 2860, 2840, 2730, 1735, 1605, 1525, 1475, 1270, 1245, 1165, 1150, 1035, 815, 770. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 1,58–1,74 (*m*, CH₂(3), CH₂(4)); 2,46 (*td*, ³*J* = 7,0, 1,8, CH₂(2)); 2,59 (*t*, ³*J* = 7,2, CH₂(5)); 3,86, 3,87 (je *s*, 2 MeO); 6,70 (*d*, ⁴*J* ≈ 2,1, CH(2'')); 6,71 (*dd*, ³*J* ≈ 8,0, ⁴*J* ≈ 2,1, CH(6'')); 6,79 (*d*, ³*J* = 8,0, CH(5'')); 9,76 (*t*, ³*J* = 1,8, CHO). EI-MS: 222 (54, *M*⁺, C₁₃H₁₈O₃⁺), 208 (5, [*M* – H₂O]⁺), 194 ([*M* – CO]⁺), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 137 (16), 121 (9), 115 (12), 107 (14), 91 (26), 75 (64). Anal. ber. für C₁₃H₁₈O₃ (222,28): C 70,25, H 8,16; gef.: C 70,02, H 8,42.

5.4. *Alkohole 20a-f*. Die Lsg. von 640 mg (4,24 mmol) 1-Bromopentan in 1 ml abs. THF wurde zu 106 mg (4,34 mmol) Mg in 3,5 ml abs. THF getropft und dann 45 min unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen wurden 742 mg (3,34 mmol) **18c** in 1 ml abs. THF zugegeben und über Nacht gerührt. Hydrolyse mit ges. NH₄Cl-Lsg., Extraktion mit Et₂O und SC (30 g SiO₂, Pentan/Et₂O 1:1) ergaben 778 mg (79%) *1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)decan-5-ol (20a)*. Weisser Festkörper. IR (KBr): 3450–3150 (br.), 3060, 3010, 3000, 2960, 2930, 2860, 1590, 1520, 1470, 1450, 1420, 1350, 1340, 1260, 1240, 1160, 1140, 1080, 1030, 850, 800, 765, 635. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,89 (br. *t*, ³*J* ≈ 5,0, CH₃(10)); 1,00–1,90 (*m*, 15 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(9), OH); 2,57 (*t*, ³*J* ≈ 7,0, CH₂(1)); 3,35–3,75 (*m*, CH(5)); 3,85, 3,86 (je *s*, 2 MeO); 6,5–6,85 (*m*, CH(2'), CH(5'), CH(6')). CI-MS: 294 (27, *M*⁺, C₁₈H₃₀O₃⁺), 277 (100, [*M* + H – H₂O]⁺), 263 (7, [*M* – MeO]⁺), 151 (15, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺).

Reaktion von **18c** mit den Grignard-Reagenzien aus C₇H₁₃Br, C₉H₁₇Br, C₁₁H₂₃Br, C₁₃H₂₇Br und C₁₅H₃₁Br, Aufarbeitung und SC analog der Herstellung von **20a** ergab die Alkohole **20b** (75%), **20c** (87%), **20d** (75%), **20e** (85%) und **20f** (89%) mit nahezu deckungsgleichen IR- und ¹H-NMR-Spektren. EI-MS von **20b**: 322 (71, *M*⁺, C₂₀H₃₄O₃⁺), 304 (11, [*M* – H₂O]⁺), 205 (5), 178 (5), 177 (25), 164 (28), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺). EI-MS von **20c**: 350 (40, *M*⁺, C₂₂H₃₈O₃⁺), 332 (14, [*M* – H₂O]⁺), 205 (4), 178 (5), 177 (24), 164 (29), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 137 (19), 107 (8). EI-MS von **20d**: 378 (74, *M*⁺, C₂₄H₄₂O₃⁺), 360 (22, [*M* – H₂O]⁺), 205 (6), 178 (6), 177 (31), 164 (29), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 137 (17), 107 (6). EI-MS von **20e**: 406 (16, *M*⁺, C₂₆H₄₆O₃⁺), 389 (100, [*M* + H – H₂O]⁺), 375 (3, [*M* – MeO]⁺), 151 (4, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺). EI-MS von **20f**: 434 (53, *M*⁺, C₂₈H₅₀O₃⁺), 416 (21, [*M* – H₂O]⁺), 205 (6), 178 (6), 177 (29), 164 (30), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 137 (19), 107 (7).

5.5. *Ketone 22a-f*. Analog zu 4.5 isolierte man aus 754 mg (3,50 mmol) PCC, ca. 0,7 g pulverisiertem Molekularsieb 4 Å in 5 ml abs. CH₂Cl₂ und 563 mg (1,91 mmol) **20a** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ nach SC (28 g SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂ 2:1) 463 mg (83%, 49% bzgl. **18c**) *1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)decan-5-on (22a)*. Weisser Festkörper. Schmp. ca. 30°. IR (Film): 3000, 2960 (sh), 2940, 2860, 1700, 1590, 1520, 1470, 1420, 1260, 1240, 1160, 1140, 1030, 940, 850, 805, 630. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,88 (br. *t*, ³*J* ≈ 5,0, CH₃(10)); 1,00–1,45 (*m*, CH₂(8), CH₂(9)); 1,45–1,80 (*m*, CH₂(2), CH₂(3), CH₂(7)); 2,20–2,70 (*m*, CH₂(1), CH₂(4), CH₂(6)); 3,84, 3,86 (je *s*, 2 MeO); 6,50–6,85 (*m*, CH(2'), CH(5'), CH(6')). EI-MS: 292 (44, *M*⁺, C₁₈H₂₈O₃), 221 (5, [*M* – C₅H₁₁]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 178 (13, [*M* – MeCOC₅H₁₁]⁺), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺).

Oxidation, Aufarbeitung und SC analog der Herstellung von **22a** ergab die Ketone **22b** (77%), **22c** (78%), **22d** (77%), **22e** (80%) und **22f** (84%) mit nahezu deckungsgleichen IR- und ¹H-NMR-Spektren. EI-MS von **22b**: 320 (84, M⁺, C₂₀H₃₂O₃⁺), 221 (4, [M – C₇H₁₅]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 178 (14, [M – MeCOC₇H₁₅]⁺), 177 (10), 165 (6), 164 (9), 152 (18), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 107 (6), 91 (6). EI-MS von **22c**: 348 (65, M⁺, C₂₂H₃₆O₃⁺), 221 (3, [M – C₉H₁₉]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 220 (6), 178 (9, [M – MeCOC₉H₁₉]⁺), 177 (8), 165 (5), 164 (8), 161 (100), 152 (13), 151 (71, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 121 (5), 91 (6). EI-MS von **22d**: 376 (100, M⁺, C₂₀H₄₂O₃), 221 (4, [M – C₁₁H₂₃]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 178 (28, [M – MeCOC₁₁H₂₃]⁺), 177 (18), 165 (8), 164 (11), 152 (37), 151 (95, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 91 (14). EI-MS von **22e**: 404 (72, M⁺, C₂₆H₄₄O₃⁺), 253 (4), 236 (6), 221 (4, [M – C₁₃H₂₇]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 178 (24, [M – MeCOC₁₃H₂₇]⁺), 151 (100, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺). EI-MS von **22f**: 432 (100, M⁺, C₂₈H₄₈O₃⁺), 221 (3, [M – C₁₅H₃₁]⁺, [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 178 (15, [M – MeCOC₁₅H₃₁]⁺), 177 (11), 165 (3), 164 (5), 152 (16), 151 (78, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 91 (7).

5.6. *Alkylpyrocatechole 3a-f*. Analog zu 4.6 wurden 381 mg (1,30 mmol) **22a** in 3 ml abs. CH₂Cl₂ mit 1,63 g (6,51 mmol) BBr₃ in 6 ml abs. CH₂Cl₂ umgesetzt, mit 200 ml Eiswasser hydrolysiert und aufgearbeitet. SC (25 g SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 100:1) ergab 331 mg (96%) *1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)decan-5-on (3a)*. Weisse Kristalle. Schmp. 83°. Im Gemisch der Alkylpyrocatechole aus *Plectranthus albidus* [2] liess sich **3a** nicht als Naturprodukt nachweisen. UV/VIS (MeOH): 218 (sh, 3,79), 282 (3,49). IR (KBr): 3500 (br.), 3320 (br.), 3030, 2960, 2940, 2860, 1700, 1610, 1520, 1470, 1410, 1380, 1335, 1290, 1170, 1115, 865, 815, 785, 760, 640. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,89 (t, ³J = 7,1, CH₃(10)); 1,20–1,37 (m, CH₂(8), CH₂(9)); 1,50–1,64 (m, CH₂(2), CH₂(3), CH₂(7)); 2,38 (t, ³J = 7,4, CH₂(6)); 2,42 (t, ³J = 6,6, CH₂(4)); 2,50 (t, ³J = 7,1, CH₂(1)); 5,30–5,40, 5,45–5,55 (je br. s, 2 OH); 6,59 (dd, ³J = 8,0, ⁴J = 2,0, CH(6'')); 6,69 (d, ⁴J = 2,0, CH(2'')); 6,77 (d, ³J = 8,0, CH(5')). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 13,7 (C(10)); 22,2 (C(9)); 23,2, 23,4 (C(3), C(7)); 30,8, 31,1 (C(2), C(8)); 34,7 (C(1)); 42,5, 42,7 (C(4), C(6)); 115,0, 115,3 (C(2'), C(5')); 120,3 (C(6'')); 134,7 (C(1'')); 141,7, 143,5 (C(3'), C(4')); 214,0 (C(5)). CI-MS: 265 (100, [M + H]⁺, C₁₆H₂₂O₃⁺), 247 (4, [M + H – H₂O]⁺), 149 (4), 123 (9, [(OH)₂C₆H₃CH₂]⁺). EI-MS: 264 (44, M⁺, C₁₆H₂₄O₃⁺), 208 (5, [(OH)₂C₆H₃(CH₂)₄COMe]⁺), 193 (9, [M – C₅H₁₁]⁺, [(OH)₂C₆H₃(CH₂)₄CO]⁺), 161 (8), 150 (66, [M – MeCOC₅H₁₁]⁺), 141 (14, [M – (OH)₂C₆H₃CH₂]⁺), 136 (19), 123 (100, [(OH)₂C₆H₃CH₂]⁺), 99 (12). Anal. ber. für C₁₆H₂₄O₃ (264,36): C 72,70, H 9,15; gef.: C 72,44, H 9,08.

Analoge Demethylierung und SC ergaben **3b** (85%), **3c** (80%), **3d** (77%), **3e** (80%) und **3f** (94%). Nach Mischschmp., DC, HPLC, UV/VIS, ¹H-NMR und MS identisch mit den Naturprodukten [2].

1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)dodecan-5-on (3b): Weisse Kristalle. Schmp. 80–81°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁷: 13,8 (C(12)); 22,3 (C(11)); 23,2, 23,7 (C(3), C(7)); 28,8, 28,9 (C(8), C(9)); 30,8, 31,4 (C(2), C(10)); 34,7 (C(1)); 42,4, 42,7 (C(4), C(6)); 115,1, 115,3 (C(2'), C(5')); 120,2 (C(6'')); 134,6 (C(1'')); 141,7 (C(4'')); 143,6 (C(3'')); 214,0 (C(5)). Anal. ber. für C₁₈H₂₈O₃ (292,42): C 73,93, H 9,65; gef.: C 73,70, H 9,59.

1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)tetradecan-5-on (3c): Weisse Kristalle. Schmp. 48°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁷: 13,8 (C(14)); 22,4, 23,1 (C(3), C(7)); 29,0, 29,1 (C(8)–C(11)); 30,7, 31,6 (C(2), C(12)); 34,7 (C(1)); 42,4, 42,6 (C(4), C(6)); 115,0, 115,3 (C(2'), C(5')); 120,2 (C(6'')); 134,6 (C(1'')); 141,6 (C(4'')); 143,5 (C(3'')); 214,1 (C(5)). Anal. ber. für C₂₀H₃₂O₃ (320,47): C 74,96, H 10,07; gef.: C 74,88, H 10,00.

1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)hexadecan-5-on (3d): Weisse Kristalle. Schmp. 59°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁷: 13,8 (C(16)); 22,4 (C(15)); 23,1, 23,7 (C(3), C(7)); 28,9, 29,1, 29,2, 29,3 (C(8) bis C(13)); 30,7, 31,6 (C(2), C(14)); 34,7 (C(1)); 42,4, 42,6 (C(4), C(6)); 115,0, 115,3 (C(2'), C(5')); 120,1 (C(6'')); 134,5 (C(1'')); 141,6 (C(4'')); 143,5 (C(3'')); 214,1 (C(5)). Anal. ber. für C₂₂H₃₆O₃ (348,53): C 75,82, H 10,41; gef.: C 75,79, H 10,24.

1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)octadecan-5-on (3e): Weisse Kristalle. Schmp. 69–70°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁷: 13,9 (C(18)); 22,5 (C(17)); 23,2, 23,8 (C(3), C(7)); 29,1, 29,2, 29,3, 29,5 (C(8) bis C(15)); 30,8, 31,8 (C(2), C(16)); 34,8 (C(1)); 42,5, 42,8 (C(4), C(6)); 115,1, 115,3 (C(2'), C(5')); 120,3 (C(6'')); 134,8 (C(1'')); 141,7, 143,6 (C(3'), C(4'')); 214,0 (C(5)). Anal. ber. für C₂₄H₄₀O₃ (376,58): C 76,55, H 10,71; gef.: C 76,35, H 10,62.

1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)icosan-5-on (3f): Weisse Kristalle. Schmp. 75°. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃)⁷: 13,9 (C(20)); 22,5 (C(19)); 23,2, 23,8 (C(3), C(7)); 29,1, 29,2, 29,3, 29,5 (C(8) bis C(17)); 30,8, 31,7 (C(2), C(18)); 34,8 (C(1)); 42,5, 42,8 (C(4), C(6)); 115,1, 115,3 (C(2'), C(5')); 120,3 (C(6'')); 134,7 (C(1'')); 141,7 (C(4'')); 143,6 (C(3'')); 213,9 (C(5)). Anal. ber. für C₂₆H₄₄O₃ (404,64): C 77,18, H 10,96; gef.: C 77,00, H 10,86.

6. (Z)- und (E)-1-(4'-Hydroxyphenyl)octadec-13-en-5-on (**4a** bzw. **4b**). 6.1. *8-Bromooctyl-(tetrahydro-2'H-pyran-2'-yl)-ether (23)⁶*. 6.1.1. *8-Bromooctan-1-ol*. Analog zu 4.1.1 wurden 1,56 g (41,0 mmol) LiAlH₄ in 60 ml abs. THF, 1,1 ml (19,7 mmol) konz. H₂SO₄ und 4,0 g (17,9 mmol) 8-Bromooctansäure in 8 ml abs. THF umgesetzt, ausser dass die Hydrolyse erst nach 45 min durchgeführt wurde. Nach Aufarbeiten und SC (170 g SiO₂, Hexan/AcOEt 4:1) des Rohproduktes (3,43 g) wurden 2,46 g (66%) farbloses Öl erhalten.

6.1.2. *Thp-Ether 23*. Analog zu 4.1.2 erhielt man aus 2,02 g (9,65 mmol) 8-Bromooctan-1-ol und 1,31 ml (14,5 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran nach SC (150 g SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂ 1:1) 2,67 g (94%) **23** als farbloses Öl.

6.2. 1-(4'-Methoxyphenyl)-13-[(tetrahydro-2''H-pyran-2''-yl)oxy]tridecan-5-ol (**24a**). Analog zu 5.4 erhielt man aus 1,55 g (5,28 mmol) **23** in 3 ml abs. THF, 161 mg (6,60 mmol) Mg in 3 ml abs. THF und 1,27 g (6,60 mmol) **17c** in 5 ml abs. THF nach Aufarbeitung und SC (124 g SiO₂, Hexan/AcOEt 4:1) 1,57 g (73%) farbloses, teilweise erstarrendes Öl. Schmp. ca. 25°. IR (CCl₄): 3630, 3030, 3000, 2940, 2860, 1615, 1585, 1515, 1465, 1440, 1250, 1035. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 1,2–2,1 (m, 27 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(12), CH₂(3'') bis CH₂(5''), OH); 2,55 (t, ³J ≈ 6,7, CH₂(1)); 3,20–4,00 (m, CH₂(13), CH₂(6''), CH(5)); 3,76 (s, MeO); 4,56 (m, CH(2'')); 6,80 (BB' von AA'BB', J = 8,5, CH(3'), CH(5'')); 7,08 (AA' von AA'BB', J = 8,5, CH(2'), CH(6'')). CI-MS: 407 (15, [M + H]⁺, C₂₅H₄₃O₄⁺), 388 (2, [M – H₂O]⁺), 323 (28, [M + 2 H – Thp]⁺), 305 (28, [M – OThp]⁺), 287 (5, [305 – H₂O]⁺), 121 (25, [MeOC₆H₄CH₂]⁺), 85 (100, Thp⁺).

6.3. 5-[(tert-Butyl)diphenylsilyloxy]-1-(4'-methoxyphenyl)-13-[(tetrahydro-2''H-pyran-2''-yl)oxy]tridecan (**24b**). Eine Lsg. von 2,17 g (5,34 mmol) **24a** und 0,80 g (11,75 mmol) 1H-Imidazol in 7 ml abs. DMF wurde unter N₂ mit 1,50 ml (5,87 mmol) (t-Bu)Ph₂SiCl versetzt. Nach 5 h Rühren bei RT. wurde unter Eiskühlung mit H₂O hydrolysiert und mit Et₂O extrahiert. Aufarbeitung [17] und SC (100 g SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂ 2:1) gaben 3,44 g **24b** als farbloses Öl, das nach DC und ¹H-NMR noch ca. 10% (t-Bu)Ph₂SiOH enthielt; es wurde ohne Reinigung weiter verwendet. Eine Probe wurde nochmals an SiO₂ gereinigt. IR (Film): 3070, 3040, 3000, 2940, 2860, 1610, 1510, 1460, 1430, 1245, 1110, 1035, 820, 700. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,85–1,85 (m, 26 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(12), CH₂(3'') bis CH₂(5'')); 1,03 (s, t-Bu); 2,43 (t, ³J = 6,7, CH₂(1)); 3,20–4,00 (m, CH₂(13), CH₂(6''), CH(5)); 3,77 (s, MeO); 4,56 (m, CH(2'')); 6,78 (BB' von AA'BB', J = 8,8, CH(3'), CH(5'')); 7,02 (AA' von AA'BB', J = 8,8, CH(2'), CH(6'')); 7,20–7,45, 7,50–7,80 (je m, Ph₂Si). CI-MS: 645 (1, [M + H]⁺), 644 (2, M, C₄₁H₆₀O₄Si⁺), 643 (2, [M – H]⁺), 587 (28, [M – t-Bu]⁺), 567 (10, [M – Ph]⁺), 561 (30, [M + 2 H – Thp]⁺), 503 (3, [M + H – Thp – t-Bu]⁺), 425 (12, [M + H – t-Bu – Ph – Thp]⁺), 305 (100, [M + H – Thp – (t-Bu)Ph₂SiO]⁺), 121 (3, [MeOC₆H₄CH₂]⁺), 85 (23, Thp⁺).

6.4. 9-[(tert-Butyl)diphenylsilyloxy]-13-(4'-methoxyphenyl)tridecanol (**24c**). Analog zu 4.3 wurden aus 3,37 g (ca. 5,23 mmol) rohem **24b** nach SC (140 g SiO₂, CH₂Cl₂/Hexan 2:1) 2,39 g (80% bzgl. **24a**) farbloses, zähes Öl erhalten. IR (Film): 3500–3200 (br.), 3070, 3040, 3000, 2940, 2860, 1610, 1510, 1460, 1430, 1245, 1110, 1040, 820, 700. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,85–1,70 (m, 21 H, CH₂(2) bis CH₂(8), CH₂(10) bis CH₂(12), OH); 1,03 (s, t-Bu); 2,43 (t, ³J ≈ 6,7, CH₂(13)); 3,45–3,85 (m, CH₂(1), CH(9)); 3,76 (s, MeO); 6,78 (BB' von AA'BB', J = 8,8, CH(3'), CH(5'')); 7,01 (AA' von AA'BB', J = 8,8, CH(2'), CH(6'')); 7,20–7,45, 7,50–7,80 (je m, Ph₂Si). CI-MS: 561 (2, [M + H]⁺, C₃₆H₅₃O₃Si⁺), 486 (5, [M + H – H₂O – t-Bu]⁺), 426 (27, [M – t-Bu – Ph]⁺), 406 (16, [M – 2 Ph]⁺), 306 (100, [M + H – (t-Bu)Ph₂SiO]⁺), 288 (56, [306 – H₂O]⁺), 199 (15, [Ph₂SiOH]⁺), 162 (25, [(t-Bu)PhSi]⁺), 121 (68, [MeOC₆H₄CH₂]⁺).

6.5. 9-[(tert-Butyl)diphenylsilyloxy]-13-(4'-methoxyphenyl)tridecanal (**26**). Analog zu 4.4 wurden aus 0,26 ml (2,95 mmol) (COCl)₂ in 7,5 ml abs. CH₂Cl₂, 0,42 ml (5,90 mmol) DMSO in 1,5 ml abs. CH₂Cl₂, 1,50 g (2,68 mmol) **24c** in 7,5 ml abs. CH₂Cl₂ und 1,87 ml (13,4 mmol) Et₃N nach SC (76 g SiO₂, Hexan/Et₂O 4:1) 1,38 g (92%) farbloses Öl erhalten. IR (Film): 3070, 3040, 3000, 2935, 2860, 2720, 1725, 1610, 1510, 1460, 1430, 1245, 1110, 1040, 820, 700. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,85–1,70 (m, 18 H, CH₂(3) bis CH₂(8), CH₂(10) bis CH₂(12)); 1,03 (s, t-Bu); 2,20–2,60 (m, CH₂(2), CH₂(13)); 3,50–3,80 (m, CH(9)); 3,70 (s, MeO); 6,78 (BB' von AA'BB', J = 8,8, CH(3'), CH(5'')); 7,02 (AA' von AA'BB', J = 8,8, CH(2'), CH(6'')); 7,20–7,45, 7,50–7,80 (je m, Ph₂Si); 9,73 (t, ³J = 1,8, CHO). CI-MS: 559 (2, [M + H]⁺, C₃₆H₅₁O₃Si⁺), 502 (16, [M + H – t-Bu]⁺), 482 (13, [M + H – Ph]⁺), 346 (5, [502 – 2 Ph]⁺), 304 (100, [M + H – (t-Bu)Ph₂SiO]⁺), 286 (7, [304 – H₂O]⁺), 199 (15, [Ph₂SiOH]⁺), 121 (25, [MeOC₆H₄CH₂]⁺).

6.6. (Z)-5-[(tert-Butyl)diphenylsilyloxy]-1-(4'-methoxyphenyl)octadec-13-en (= (Z)-14-[(tert-Butyl)diphenylsilyloxy]-18-(4'-methoxyphenyl)octadec-5-en; (Z)-**28a**). Zu 223 mg (0,54 mmol) Pentylphosphonium-bromid (hergestellt aus 3,14 ml (25 mmol) 1-Bromopentan und 5,25 g (20 mmol) Ph₃P in 25 ml abs. Toluol; Ausbeute 7,12 g (86%), weisses Pulver, Schmp. 165,9–167,0°) in 1 ml abs. THF wurde bei RT. unter Ar eine Lsg. von 61 mg (0,54 mmol) t-BuOK in 2 ml abs. THF getropft. Die orange Lsg. wurde 90 min gerührt und dann auf –78° abgekühlt. Nach Zugabe von 95 mg (0,170 mmol) **26** in 0,5 ml abs. THF wurde 10 min bei –78° und 3 h bei RT. gerührt. Hydrolyse mit 2 ml H₂O, Extraktion mit Et₂O, Waschen der org. Phase mit ges. NH₄Cl-Lsg. Eindampfen und SC (15 g SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂ 1:1) gaben 103 mg (99%) (Z)-**28a**. Farbloses Öl. (E/Z)-Selektivität nach HPLC (Zorbax-ODS, 250 × 4,6 mm, 5–6 μ, 100% MeCN, 2 ml/min) > 2:98. IR (Film): 3070, 3050, 3000, 2930, 2860, 1660, 1610, 1510, 1460, 1430, 1245, 1175, 1110, 1040, 820, 650. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,75–1,60 (m, 25 H, CH₃(18), CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(11), CH₂(15) bis CH₂(17)); 1,03 (s, t-Bu); 1,80–2,20 (m, CH₂(12), CH₂(15)); 2,42 (t, ³J ≈ 6,7, CH₂(1)); 3,50–3,80 (m, CH(5)); 3,76 (s, MeO); 5,34 (m, CH(13), CH(14)); 6,78 (BB' von AA'BB', J = 8,8, CH(3'), CH(5'')); 7,01 (AA' von AA'BB', J = 8,8, CH(2'), CH(6'')); 7,20–7,45, 7,50–7,80 (je m, Ph₂Si). CI-MS: 613 (5, [M + H]⁺, C₄₁H₆₁O₂Si⁺), 611 (5, [M – H]⁺), 555 (65, [M – t-Bu]⁺), 535 (49,

$[M - \text{Ph}]^+$, 399 (13, $[\text{M} - 2 \text{ Ph} - 2 \text{ H}]^+$), 357 (100, $[\text{M} - (t\text{-Bu})\text{Ph}_2\text{SiO}]^+$), 199 (13, $[\text{Ph}_2\text{SiOH}]^+$), 121 (4, $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]^+$).

6.7. (*Z*)-1-(4'-Methoxyphenyl)octadec-13-en-5-ol ((*Z*)-**28b**). Zu 418 mg (0,682 mmol) (*Z*)-**28a** in 2 ml abs. THF wurden 500 mg (1,6 mmol) $\text{Bu}_4\text{NF} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gegeben und 20 h bei RT. unter Ar gerührt. Nach Hydrolyse mit H_2O , Extraktion mit Et_2O und SC (21 g SiO_2 , Toluol) wurden 256 mg (100%) farbloses Öl erhalten. IR (Film): 3550–3150 (br.), 3000, 2930, 2860, 1655, 1620, 1515, 1470, 1250, 1180, 1040, 820, 700. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 0,89 (*t*, $^3J \approx 5,9$, $\text{CH}_3(18)$); 1,00–1,75 (*m*, 23 H, $\text{CH}_2(2)$ bis $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(6)$ bis $\text{CH}_2(11)$, $\text{CH}_2(16)$, $\text{CH}_2(17)$, OH); 1,75–2,25 (*m*, $\text{CH}_2(12)$, $\text{CH}_2(15)$); 2,55 (*t*, $^3J \approx 6,7$, $\text{CH}_2(1)$); 3,40–3,70 (*m*, CH(5)); 3,76 (*s*, MeO); 5,34 (*m*, CH(13), CH(14)); 6,80 (*BB'* von *AA'BB'*, $J = 8,8$, CH(3'), CH(5')); 7,09 (*AA'* von *AA'BB'*, $J = 8,8$, CH(2'), CH(6')). EI-MS: 374 (11, *M*, $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_2^+$), 356 (30, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$), 175 (6), 161 (14), 147 (100), 134 (73), 121 (68, $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]^+$).

6.8. (*Z*)-1-(4'-Methoxyphenyl)octadec-13-en-5-on ((*Z*)-**30**). Oxidation von 245 mg (0,654 mmol) (*Z*)-**28b** mit PCC analog zu **4.5** ergab nach SC (20 g SiO_2 , Hexan/AcOEt 7:1) 226 mg (93%) farbloses Öl. IR (Film): 3000, 2930, 2860, 1720, 1620, 1520, 1470, 1250, 1180, 1040, 830. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 0,89 (*t*, $^3J \approx 5,9$, $\text{CH}_3(18)$); 1,29 (br. *s*, 12 H, $\text{CH}_2(8)$ bis $\text{CH}_2(11)$, $\text{CH}_2(16)$, $\text{CH}_2(17)$); 1,35–1,80 (*m*, $\text{CH}_2(2)$, $\text{CH}_2(3)$, $\text{CH}_2(7)$); 1,8–2,2 (*m*, $\text{CH}_2(12)$, $\text{CH}_2(15)$); 2,2–2,7 (*m*, $\text{CH}_2(1)$, $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(6)$); 3,76 (*s*, MeO); 5,33 (*m*, CH(13), CH(14)); 6,80 (*BB'* von *AA'BB'*, $J = 8,8$, CH(3'), CH(5')); 7,08 (*AA'* von *AA'BB'*, $J = 8,8$, CH(2'), CH(6')). EI-MS: 372 (33, *M*, $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2^+$), 251 (5, $[\text{M} - \text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]^+$), 206 (3, $[\text{MeOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{COMe}]^+$), 191 (4, $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{25}]^+$), $[\text{MeOC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_4\text{CO}]^+$, 148 (28, $[\text{M} - \text{MeCOC}_{13}\text{H}_{25}]^+$), 121 (100, $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_2$ (372,59): C 80,59, H 10,82; gef.: C 80,32, H 10,61.

6.9. (*Z*)-1-(4'-Hydroxyphenyl)octadec-13-en-5-on (**4a**). Unter Ar wurden 213 mg (2,7 mmol) trockenes Na_2S (Na_2S *p.a.* Fluka unter N_2 zermörsert und im Dunkeln mindestens 3 Tage unter Ar über P_2O_5 aufbewahrt) im trockenen Reaktionsgefäß ausgeheizt. Danach wurden 89 mg (0,24 mmol) (*Z*)-**30** in 2 ml H_2O -freiem 1-Methylpyrrolidin-2-on (Aldrich Art. 32,863-4) dazugegeben und 3 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen, Hydrolyse mit 1N HCl (das freigesetzte H_2S wurde durch eine NaOCl -Lsg. geleitet), Extraktion mit Et_2O , Waschen der org. Phase mit 1N HCl und SC (9 g SiO_2 für DC, Hexan/ Et_2O 5:1) wurden 64 mg (74%) farbloses Öl erhalten. Schmp. ca. 30°. Nach Schmelzverhalten, DC, GC, HPLC, UV/VIS, $^1\text{H-NMR}$, ^1H , $^1\text{H-COSY}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und MS identisch mit dem Naturprodukt [2]. Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_2$ (358,56): C 80,40, H 10,68; gef.: C 79,95, H 10,44.

Methylether-Spaltungen mit BBr_3 analog zu **2.4** oder Me_3SiI [7] führten nach $^1\text{H-NMR}$ (Verschwinden der olef. H und Auftauchen eines Signals für H in α zu Halogen-Atom bei ca. 4 ppm) und EI-MS zu Halogen-Additionsprodukten (M^+ und Fragmente deuten auf Br- und I-Anlagerung). Demethylierung mit NaSEt analog zu [18] führte nur in schlechten Ausbeuten zu **4a**.

6.10. (*E*)-1-(4'-Hydroxyphenyl)octadec-13-en-5-on (**4b**). In einem Vorversuch wurde aus der Wittig-Reaktion mit BuLi als Base (vgl. 6.6) **28a** als (*E/Z*)-Gemisch 17:83 hergestellt und wie in 6.7–6.9 beschrieben zu **4a/4b** umgesetzt (keine Änderung des (*E/Z*)-Verhältnisses). Präp. HPLC-Trennung (Zorbax-ODS, $250 \times 21,2$ mm, 10 μm , $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 2:8, 25 ml/min; Kontrolle der Trennung mit Zorbax-ODS, $250 \times 4,6$ mm, 5–6 μm , $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 13:87, 2 ml/min) von 75 mg **4a/4b** gab 59 mg **4a**, 8 mg **4a/4b** und 8 mg **4b**. Nach Umkristallisation (Pentan) isolierte man **4b**. Weisses Kristalle. Schmp. 50,5–51°. UV/VIS (MeOH): 224 (3,89), 279 (3,29). IR (KBr): 3600–3150, 3020, 2960, 2930, 2860, 1700, 1620, 1520, 1470, 1260, 1110, 970, 830. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,89 (*t*, $^3J = 7,1$, $\text{CH}_3(18)$); 1,22–1,38 (*m*, 12 H, $\text{CH}_2(8)$ bis $\text{CH}_2(11)$, $\text{CH}_2(16)$, $\text{CH}_2(17)$); 1,50–1,65 (*m*, $\text{CH}_2(2)$, $\text{CH}_2(3)$, $\text{CH}_2(7)$); 1,93–2,01 (*m*, $\text{CH}_2(12)$, $\text{CH}_2(15)$); 2,37 (*t*, $^3J = 7,6$, $\text{CH}_2(6)$); 2,41 (*t*, $^3J = 7,5$, $\text{CH}_2(4)$); 2,54 (*t*, $^3J = 7,2$, $\text{CH}_2(1)$); 4,90–5,00 (br. *s*, OH); 5,33–5,43 (*m*, CH(13), CH(14)); 6,75 (*BB'* von *AA'BB'*, $J = 8,5$, CH(3'), CH(5')); 7,03 (*AA'* von *AA'BB'*, $J = 8,5$, CH(2'), CH(6')). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): 13,8 (C(18)); 22,1 (C(17)); 23,3, 23,8 (C(3), C(7)); 28,8, 29,1, 29,1, 29,4 (C(8), C(9), C(10), C(11)); 31,1, 31,7 (C(2), C(16)); 32,1, 32,4 (C(12), C(15)); 34,7 (C(1)); 42,5, 42,7 (C(4), C(6)); 115,0 (C(3'), C(5')); 129,3 (C(2'), C(6')); 130,1, 130,3 (C(13), C(14)); 134,1 (C(1')); 153,7 (C(4')); 212,0 (C(5)). EI-MS: identisch mit EI-MS von **4a** (6.9).

7. (*Z*)-1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)octadec-13-en-5-on (**5**). 7.1. 1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)-13-[tetrahydro-2^H-pyran-2^{''}-yl]oxy]tridecan-5-ol (**25a**). Analog zu 6.2 erhielt man aus 2,00 g (6,82 mmol) **23** in 4 ml abs. THF, 207 mg (8,53 mmol) Mg in 4,5 ml abs. THF und 1,91 g (8,58 mmol) **18c** nach SC (150 g SiO_2 , Hexan/AcOEt, steigende Polarität) 1,66 g (56%) farbloses, zähes Öl. IR (Film): 3580–3150 (br.), 3000 (sh), 2930, 2850, 1590, 1515, 1465, 1260, 1235, 1140, 1030, 805. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,1–1,9 (*m*, 27 H, $\text{CH}_2(2)$ bis $\text{CH}_2(4)$, $\text{CH}_2(6)$ bis $\text{CH}_2(12)$, $\text{CH}_2(3')$ bis $\text{CH}_2(5')$, OH); 2,57 (*t*, $^3J \approx 7,0$, $\text{CH}_2(1)$); 3,15–4,00 (*m*, $\text{CH}_2(13)$, $\text{CH}_2(6')$, CH(5)); 3,84, 3,86 (je *s*, 2 MeO); 4,57 (*m*, CH(2')); 6,55–6,90 (*m*, CH(2'), CH(5'), CH(6')). CI-MS: 437 (90, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 436 (74, M^+ , $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{O}_5^+$), 353 (100, $[\text{M} + 2 \text{ H} - \text{Thp}]^+$), 335 (14, $[\text{M} - \text{OThp}]^+$), 151 (4, $[(\text{MeO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2]^+$), 85 (10, Thp⁺).

7.2. 5-[*tert*-Butyl]diphenylsilyloxy]-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)-13-[*(tetrahydro-2'*-H-pyran-2''-yl)oxy]tridecanol (**25b**). Analog zu 6.3 wurden aus 1,565 g (3,58 mmol) **25a**, 0,54 g (7,86 mmol) 1*H*-Imidazol in 7 ml abs. DMF und 1,01 ml (3,94 mmol) (*t*-Bu)Ph₂SiCl nach SC (65 g SiO₂, Hexan/AcOEt 3:1) 2,15 g (89%) farbloses Öl isoliert, welches nach DC und ¹H-NMR noch ca. 10% (*t*-Bu)Ph₂SiOH enthält. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung weiter verwendet. IR (Film): 3070, 3040, 3000, 2930, 2855, 1590, 1515, 1460, 1430, 1265, 1235, 1110, 1035, 820, 705. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,85–1,85 (*m*, 26 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(12), CH₂(3'') bis CH₂(5'')); 1,03 (*s*, *t*-Bu); 2,44 (*t*, ³*J* ≈ 7,0, CH₂(1)); 3,20–4,00 (*m*, CH₂(13), CH₂(6''), CH(5)); 3,84 (*s*, 2 MeO); 4,56 (*m*, CH(2'')); 6,50–6,85 (*m*, CH(2''), CH(5''), CH(6'')); 7,10–7,45, 7,45–7,80 (je *m*, Ph₂Si). CI-MS: 674 (8, *M*⁺, C₄₂H₆₂O₅Si⁺), 673 (2, [*M* – H]⁺), 617 (13, [*M* – *t*-Bu]⁺), 597 (5, [*M* – Ph]⁺), 591 (26, [*M* + 2 H – Thp]⁺), 455 (8, [*M* + H – *t*-Bu – Ph – Thp]⁺), 435 (9, [*M* – (*t*-Bu)Ph₂Si]⁺), 335 (100, [*M* + H – Thp – (*t*-Bu)Ph₂SiO]⁺), 317 (8, [335 – H₂O]⁺), 151 (5, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺), 85 (12, Thp⁺).

7.3. 9-[*tert*-Butyl]diphenylsilyloxy]-13-(3',4'-dimethoxyphenyl)tridecanol (**25c**). Analog zu 6.4 wurden aus 2,1 g (ca. 3,11 mmol) rohem **25b** nach 65 g SiO₂ (Hexan/AcOEt 2:1) 1,43 (68% bzgl. **25a**) farbloses, zähes Öl erhalten. IR (Film): 3580–3200 (br.), 3070, 3040, 3000, 2930, 2860, 1590, 1515, 1465, 1430, 1265, 1235, 1110, 1030, 820, 700. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,80–1,70 (*m*, 21 H, CH₂(2) bis CH₂(8), CH₂(10) bis CH₂(12), OH); 1,04 (*s*, *t*-Bu); 2,44 (*t*, ³*J* ≈ 7,0, CH₂(13)); 3,40–3,90 (*m*, CH₂(1), CH(9)); 3,84 (*s*, 2 MeO); 6,45–6,80 (*m*, CH(2''), CH(5''), CH(6'')); 7,15–7,40, 7,45–7,75 (je *m*, Ph₂Si). CI-MS: 591 (44, [*M* + H]⁺, C₃₇H₅₅O₄Si⁺), 455 (25, [*M* – H – *t*-Bu – Ph]⁺), 435 (24, [*M* – H – 2 Ph]⁺), 335 (100, [*M* – (*t*-Bu)Ph₂SiO]⁺), 317 (15, [335 – H₂O]⁺), 162 (25, [(*t*-Bu)Ph₂Si]⁺), 151 (6, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺).

7.4. 9-[*tert*-Butyl]diphenylsilyloxy]-13-(3',4'-dimethoxyphenyl)tridecanol (**27**). Analog zu 4.4 erhielt man aus 0,23 ml (2,57 mmol) (COCl)₂ in 6,5 ml abs. CH₂Cl₂, 0,37 ml (5,15 mmol) DMSO in 1,3 ml abs. CH₂Cl₂, 1,38 g (2,34 mmol) **25c** in 5 ml abs. CH₂Cl₂ und 1,63 ml (11,7 mmol) Et₃N nach SC (70 g SiO₂, Hexan/Et₂O 2:1) 1,16 g (84%) farbloses Öl. IR (Film): 3070, 3050, 3000, 2935, 2860, 2720, 1725, 1590, 1515, 1465, 1430, 1260, 1235, 1110, 1040, 820, 740, 700. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,90–1,80 (*m*, 18 H, CH₂(3) bis CH₂(8), CH₂(10) bis CH₂(12)); 1,04 (*s*, *t*-Bu); 2,25–2,60 (*m*, CH₂(2), CH₂(13)); 3,55–3,90 (*m*, CH(9)); 3,84 (*s*, 2 MeO); 6,45–6,85 (*m*, CH(2''), CH(5''), CH(6'')); 7,20–7,45, 7,48–7,80 (je *m*, Ph₂Si); 9,73 (*t*, ³*J* = 1,8, CHO). CI-MS: 588 (2, *M*⁺, C₃₆H₅₀O₃Si⁺), 587 (2, [*M* – H]⁺), 531 [*M* – *t*-Bu]⁺), 511 (12, [*M* – Ph]⁺), 333 (100, [*M* – (*t*-Bu)Ph₂SiO]⁺), 315 (3, [333 – H₂O]⁺), 199 (2, [Ph₂SiOH]⁺), 151 (2, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺).

7.5. (*Z*)-5-[*tert*-Butyl]diphenylsilyloxy]-1-(3',4'-dimethoxyphenyl)octadec-13-en (= (*Z*)-14-[*tert*-Butyl]diphenylsilyloxy]-18-(3',4'-dimethoxyphenyl)octadec-5-en; (*Z*)-**29a**). Wittig-Reaktion analog zu 6.6 gab aus 2,12 g (5,13 mmol) (Pentyl)triphenylphosphonium-bromid in 12 ml abs. THF, 0,58 g (5,13 mmol) *t*-BuOK in 19 ml abs. THF und 1,00 g (1,70 mmol) **27** in 5 ml abs. THF nach SC (120 g SiO₂, Hexan/CH₂Cl₂, steigende Polarität) 1,07 g (92%) farbloses, viskoses Öl. (*E*/*Z*)-Selektivität nach HPLC (*Zorbax*-ODS, 250 × 4,6 mm, 5–6 μ, 100% MeCN, 2 ml/min) > 2:98. IR (Film): 3070, 3050, 3000, 2930, 2860, 1655, 1590, 1515, 1465, 1430, 1260, 1245, 1110, 1045, 820, 740, 700. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,80–1,75 (*m*, 25 H, CH₃(18), CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(11), CH₂(15) bis CH₂(17)); 1,04 (*s*, *t*-Bu); 1,80–2,20 (*m*, CH₂(12), CH₂(15)); 2,43 (*t*, ³*J* ≈ 7,0, CH₂(1)); 3,55–3,90 (*m*, CH(5)); 3,84 (*s*, 2 MeO); 5,34 (*m*, CH(13), CH(14)); 6,50–6,80 (*m*, CH(2''), CH(5''), CH(6'')); 7,15–7,45, 7,48–7,75 (je *m*, Ph₂Si). CI-MS: 642 (24, *M*⁺, C₄₂H₆₂O₃Si⁺), 641 (5, [*M* – H]⁺), 585 (100, [*M* – *t*-Bu]⁺), 565 (67, [*M* – Ph]⁺), 399 (6, [585 – 2 Ph – 2 H]⁺), 387 (95, [*M* – (*t*-Bu)Ph₂SiO]⁺), 199 (2, [Ph₂SiOH]⁺), 121 (4, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺).

7.6. (*Z*)-1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)octadec-13-en-5-ol ((*Z*)-**29b**). Silylether-Spaltung analog zu 6.7 gab aus 1,031 g (1,60 mmol) (*Z*)-**29a** in 5 ml abs. THF nach SC (50 g SiO₂, Hexan/Et₂O 1:1) 621 mg (96%) farbloses Öl. IR (Film): 3600–3200 (br.), 3000, 2930, 2860, 1650, 1590, 1515, 1465, 1260, 1235, 1155, 1140, 1030, 850, 800, 765. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,89 (*t*, ³*J* ≈ 7,3, CH₃(18)); 1,10–1,80 (*m*, 23 H, CH₂(2) bis CH₂(4), CH₂(6) bis CH₂(11), CH₂(16), CH₂(17), OH); 1,80–2,20 (*m*, CH₂(12), CH₂(15)); 2,57 (*t*, ³*J* ≈ 7,2, CH₂(1)); 3,40–3,70 (*m*, CH(5)); 3,83, 3,85 (je *s*, 2 MeO); 5,34 (*m*, CH(13), CH(14)); 6,55–6,85 (*m*, CH(2''), CH(5''), CH(6'')). CI-MS: 404 (100, *M*⁺, C₂₆H₄₄O₃), 387 (90, [*M* + H – H₂O]⁺), 205 (8), 191 (32), 177 (20), 151 (82, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺).

7.7. (*Z*)-1-(3',4'-Dimethoxyphenyl)octadec-13-en-5-on ((*Z*)-**31**). Oxidation von 515 mg (1,27 mmol) (*Z*)-**29b** mit PCC analog zu 4.5 gab nach SC (25 g SiO₂, Hexan/Et₂O 2:1) 478 mg (93%) farbloses Öl. IR (Film): 3000, 2930, 2860, 1715, 1590, 1515, 1465, 1415, 1260, 1235, 1155, 1140, 1030, 850, 800, 765. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 0,89 (*t*, ³*J* ≈ 6,2, CH₃(18)); 1,29 (br. *s*, 12 H, CH₂(8) bis CH₂(11), CH₂(16), CH₂(17)); 1,40–1,80 (*m*, CH₂(2), CH₂(3), CH₂(7)); 1,8–2,2 (*m*, CH₂(12), CH₂(15)); 2,2–2,7 (*m*, CH₂(1), CH₂(4), CH₂(6)); 3,83, 3,86 (je *s*, 2 MeO); 5,33 (*m*, CH(13), CH(14)); 6,60–6,85 (*m*, CH(2''), CH(5''), CH(6'')). CI-MS: 403 (100, [*M* + H]⁺), 402 (71, *M*⁺, C₂₆H₄₂O₃⁺), 385 (5, [*M* + H – H₂O]⁺), 221 (9, [*M* – C₁₃H₂₃]⁺), [(MeO)₂C₆H₃(CH₂)₂CO]⁺, 191 (9), 151 (38, [(MeO)₂C₆H₃CH₂]⁺). Anal. ber. für C₂₆H₄₂O₃ (402,61): C 77,57, H 10,51; gef.: C 77,65, H 10,27.

7.8. (*Z*)-1-(3',4'-Dihydroxyphenyl)octadec-13-en-5-on (5). Demethylierung von 46 mg (0,116 mmol) (*Z*)-**31** in 1,6 ml H₂O-freiem 1-Methylpyrrolidin-2-on nach 6.9 gab nach SC (3 g SiO₂ für DC, Hexan/Et₂O 4:1) 10,1 mg (26%) leicht gelbliches Öl, gemäss DC und ¹H-NMR mit wenig Monomethylether verunreinigt. Letzterer wurde an SiO₂ für DC (CHCl₃) entfernt: 8 mg (19%) **5**: farbloses Öl. Schmp. ca. 20°. Nach Schmelzverhalten, DC, HPLC, UV/VIS, ¹H-NMR, ¹H,¹H-COSY, ¹³C-NMR und MS identisch mit dem Naturprodukt [2]. Anal. ber. für C₂₄H₃₈O₃ (374,56): C 76,96, H 10,22; gef.: C 76,41, H 9,82.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Bürgi, 'Isolierung, Strukturaufklärung und Synthese von antioxidativ wirksamen langkettigen Alkylphenolen aus *Plectranthus albidus* (*Labiatae*)', Dissertation, Universität Zürich, 1991.
- [2] Ch. Bürgi, P. Rüedi, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1890.
- [3] K. Feuerstein, *J. Prakt. Chem.* **1935**, *143*, 174.
- [4] S. M. Makin, O. A. Shavrygina, E. K. Dobretsova, G. A. Ermakova, G. M. Dymshakova, *Zh. Org. Khim.* **1982**, *18*, 651.
- [5] O. Isler, H. Lindlar, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, *Helv. Chim. Acta* **1956**, *39*, 249; N. Takeuchi, M. Murase, K. Ochi, S. Tobinga, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, *28*, 3013.
- [6] G. Stork, G. A. Kraus, G. A. Garcia, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3459.
- [7] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289; E. H. Vickery, L. F. Pahler, E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4444.
- [8] Th. Eicher, H. Roth, 'Synthese, Gewinnung und Charakterisierung von Arzneistoffen', Thieme-Verlag, Stuttgart, 1986, S. 303.
- [9] L. F. Tietze, Th. Eicher, 'Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum', 2. edn., Thieme-Verlag, Stuttgart 1991, S. 108 und dort zit. Lit.
- [10] E. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F.-T. Luo, J. A. Miller, A. T. Stoll, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5181.
- [11] N. M. Yoon, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2927.
- [12] J. Novak, C. A. Salemin, *Synthesis* **1983**, 597.
- [13] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- [14] E. J. Corey, H. Niwa, J. Knolle, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1942.
- [15] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480.
- [16] G. Piancatelli, A. Scettri, M. D'Auria, *Synthesis* **1982**, 245.
- [17] S. Hanessian, P. Lavallée, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 2975.
- [18] Y. Yamagiwa, K. Ohashi, Y. Sakamoto, S. Hirakawa, T. Kamikawa, I. Kubo, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3387.
- [19] M. S. Newman, V. Sankaran, D. R. Olson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3237.
- [20] P. Denniff, I. Macleod, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 82; Th. Le Gall, J.-P. Lellouche, J.-P. Beaucourt, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6521.
- [21] J. S. Byck, Ch. R. Dawson, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1084; J. H. Tyman, *Chem. Soc. Rev.* **1979**, *8*, 499, und dort zit. Lit.
- [22] A. Jefferson, M. V. Sargent, S. Wangchatreontrakul, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 19; T. Miyakoshu, Y. Du, J. Kumanotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1054.
- [23] I. Kubo, M. Kim, K. Naya, S. Komatsu, Y. Yamagiwa, K. Ohashi, Y. Sakamoto, S. Hirakawa, T. Kamikawa, *Chem. Lett.* **1987**, 1101; Y. Yamagiwa, K. Ohashi, Y. Sakamoto, S. Hirakawa, T. Kamikawa, I. Kubo, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3387.
- [24] R. S. Michalak, D. R. Myers, J. L. Parsons, P. A. Risbood, R. D. Haugwitz, V. L. Narayanan, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4783; H.-Y. Zhang, B.-C. Pan, Z.-W. Tao, Q. Qin, *Huaxue Xuebao* **1989**, *47*, 896.
- [25] A. G. Gonzalez, J. B. Barrera, E. Ma. Rodriguez Pérez, *Phytochemistry* **1992**, *31*, 1436.
- [26] I. Kubo, M. Kim, I. Ganjian, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2653.
- [27] C. A. Henrick, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1845.
- [28] F. L. M. Pattison, J. B. Stothers, R. G. Woolford, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2255; C. Canvet, T. Röder, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1115.
- [29] S.-K. Kang, W.-S. Kim, B.-H. Moon, *Synthesis* **1985**, 1161.