

75. Lacton-Bildung durch ringerweiternde Fragmentierung von Epoxycyclodecanon-Derivaten

von Diana S. Stojanova¹⁾ und Manfred Hesse*

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

Herrn Prof. Iliya Ognyanov zum 70. Geburtstag gewidmet

(27.XII.94)

Lactones from Epoxycyclodecanone Derivatives by Ring Enlargement Involving Fragmentation Reactions

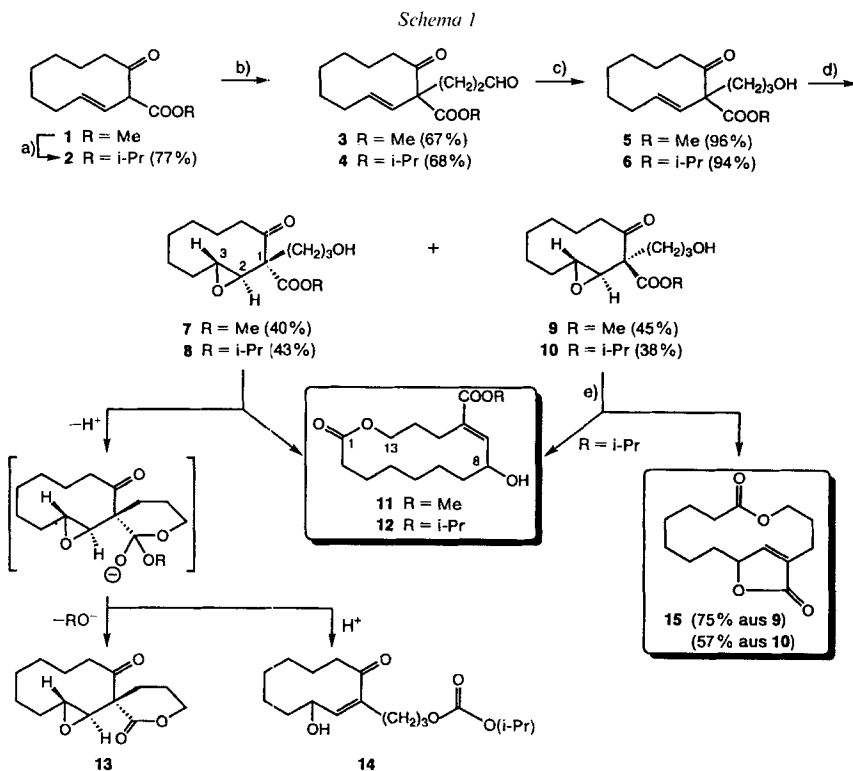
A stereospecific ring-enlargement reaction of alkyl esters of 2,3-epoxy-1-(3-hydroxypropyl)-10-oxocyclodecanecarboxylic-acid derivatives is described, involving *Grob* fragmentation of *in situ* formed hemiacetals. The assignment of the relative configuration of the starting materials was accomplished on the basis of ¹H-NMR data. The rearrangement of the epoxides **9** and **10** (with *cis*-orientation of the ester group and the epoxide ring, *Scheme 1*) gives the lactone **15** as the single and as the major product, respectively, with (*Z*)-configuration of the newly formed C=C bond. A concerted reaction mechanism is assumed. The formation of a small amount of **12** from **10** is probably due to a competitive two-step carbanion pathway. The reaction of the diastereoisomers **7** and **8** leads to the lactones **11** and **12**, respectively, as the only ring-enlargement products (*Scheme 1*), with (*E*)-configuration of the newly formed C=C bond. On the basis of our results, we cannot distinguish in this case between a concerted and a two-step carbanion mechanism. This type of reaction takes place only in the presence of an ester group; no ring enlargement was detected in case of compound **20** (*Scheme 3*), which is the de(alkoxycarbonyl) derivative of **9**. The eliminative opening of the epoxide ring in the epoxy lactone **17** affords **11** as the single product (*Scheme 2*). A carbanion mechanism was assumed for this reaction.

Einführung. – Ringerweiterungsreaktionen, bei denen der Einbau einer funktionalisierten Alkyl-Kette in einen Cycloalkanon-Ring erfolgt, der in α -Stellung zur Keto-Gruppe einen elektronenziehenden Rest enthält, waren Gegenstand intensiver Untersuchungen [1]. Als elektronenziehende Gruppen wurden Cyano- [2] [3], Nitro- [4], Phenylsulfonyl- [5] und Ester-Gruppen eingesetzt [6]. Eine Ringerweiterungsreaktion, bei welcher im Erweiterungsschritt eine Weggangsgruppe austritt, wurde ebenfalls bereits untersucht und von *Milenkov et al.* [7] bei der Synthese von Pentadecano-15-lacton (*Exaltolid*[®]) angewandt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung einer Ringerweiterungsreaktion von Cycloalkanonen, bei welcher im Erweiterungsschritt die Spaltung der Brückenbindung im bicyclischen Halbacetal-Anion unter der gleichzeitigen Öffnung eines Epoxid-Rings erfolgt.

Resultate und Diskussion. – *Ringerweiterung von 2,3-Epoxy-10-oxocyclodecanecarbonsäure-alkylester-Derivaten.* Als Ausgangsverbindungen für die Ringerweiterungsreaktionen wurden die Epoxy-ester **7–10** gewählt, deren Synthese aus *Schema 1* hervorgeht.

¹⁾ Teil der Dissertation von D. S. S., Universität Zürich 1994.



a) $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$, i-PrOH, 80°. b) Acrylaldehyd, *Triton B*, MeOH. c) NaBH_4 , MeOH, 0°. d) MCPBA, CH_2Cl_2 , H_2O . e) NaCl, DMF, Rückfluss.

Die relativen Konfigurationen an den drei chiralen Zentren der Paare 7/9 bzw. 8/10 wurden aufgrund von $^1\text{H-NMR}$ -Daten ermittelt. In 7/8 liegt die chemische Verschiebung für das H–C(2) bei tieferem Feld als diejenige für das H–C(3) (1,0 ppm Differenz; Fig. 1). Bei 9/10 ist es umgekehrt (0,4 ppm Differenz). Aus Modell-Betrachtungen und dem

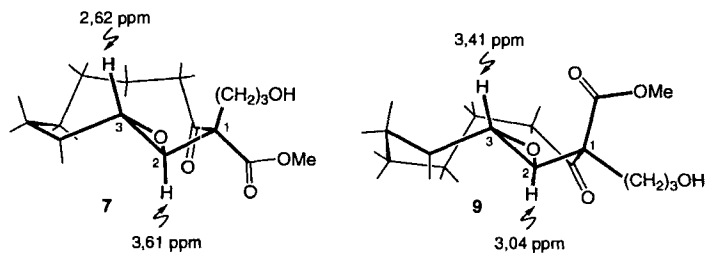


Fig. 1. Bevorzugte Konformationen von 7 und 9 (berechnet mit PCMODEL v4.0) und chemische Verschiebungen aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3

Vergleich mit den entsprechenden isomeren Epoxiden ohne Ester-Gruppe **20** und **21** (s. spätere Diskussion) geht hervor, dass die Tieffeld-Verschiebung der Signale von H–C(2) in **7** bzw. von H–C(3) in **9** hauptsächlich von der Anisotropie der Ester-(C=O)-Gruppe verursacht wird.

Zur Bildung des Ringerweiterungsproduktes **11** wurde das Epoxid **7** mit verschiedenen Salzen [2] [8] behandelt (*Schema 1*), die beste Ausbeute an **11** wurde in Gegenwart von 1,1 equiv. Bu₄NF in DMF bei RT. erreicht (20% **11** neben 7% des Konkurrenzproduktes **13** der intramolekularen Umesterung).

Wenn die Reaktion in Gegenwart von 0,4 equiv. Bu₄NF in DMF oder 3,3 equiv. Bu₄NOAc in THF bei RT. durchgeführt wurde, entstand als Hauptprodukt **13** (ca. 50%) neben kleineren Mengen **11** (11 bzw. 6%). In Gegenwart von 0,2 equiv. NaCl beim Kochen unter Rückfluss in DMF wurde 14% **11** isoliert.

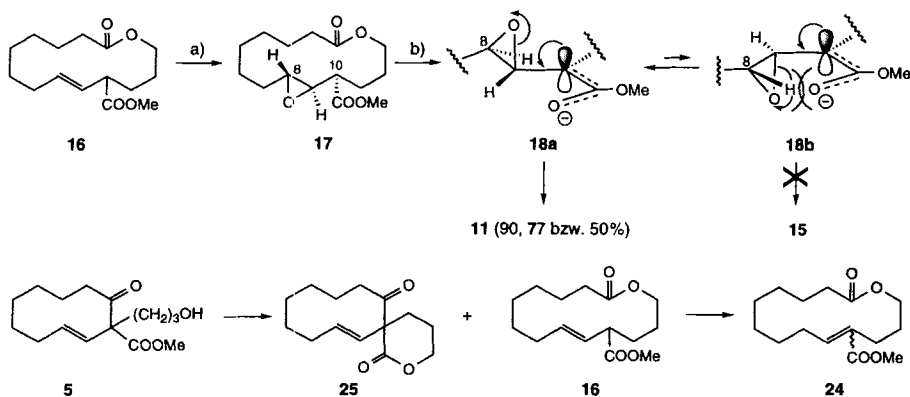
Der Isopropylester **8** ergab in Gegenwart von 0,1 equiv. NaCl beim Kochen in DMF das gewünschte Ringerweiterungsprodukt **12** in einer Ausbeute von 52% (*Schema 1*). Die wesentlich bessere Ausbeute im Vergleich mit der Reaktion **7** → **11** ist auf die erschwerte Konkurrenz-Reaktion **8** → **13** zurückzuführen. Geringe Mengen (14%) von Kohlensäure-ester **14** entstanden alternativ zur Spiro-Verbindung **13**. Das zu **7** diastereoisomere Epoxid **9** ergab mit 0,1 equiv. NaCl beim Kochen unter Rückfluss in DMF die gewünschte Ringerweiterung; es wurde aber, anders als bei **7**, nicht ein Allyl-alkohol des Typs **11** isoliert, sondern in 75% Ausbeute das Dilacton **15** (*Schema 1*). Wenn die Reaktion unter den gleichen Bedingungen mit dem Isopropylester **10** durchgeführt wurde, entstand als Hauptprodukt **15** (57%) neben kleineren Mengen von **12** (16%; *Schema 1*).

Es wurde erfolglos versucht, **11** mit NaCl durch Kochen unter Rückfluss in DMF in **15** überzuführen. Das legt die Vermutung nahe, dass **11** eine (*E*)-Doppelbindung enthält, wodurch die Bildung eines 5gliedrigen Lactons verhindert wird. Die Konfiguration dieser (C=C)-Bindung wurde zusätzlich durch NOE-Experimente (*Fig. 2, a*) und eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse (*Fig. 2, b*) festgelegt.

Aufgrund der Resultate kann in mechanistischer Hinsicht für die Reaktion **9** → **15** angenommen werden, dass sie als eine konzertierte *anti-Grob*-Fragmentierung [9] verläuft. Die Bildung von **15** als einzigem Produkt und die Konfiguration der (C=C)-Bindung in **15** sind in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus. Die durch den Ersatz der Ester-Me-Gruppe in **9** durch eine *i*-Pr-Gruppe (vgl. **10**) erhöhte sterische Spannung in den entsprechenden Halbacetal-Anionen hat zur Folge, dass die konzertierte Fragmentierung von **10** langsamer abläuft, und dadurch wird ein Reaktionsweg über ein Carbanion (welcher zur Bildung von **12** führt) konkurrenzfähig. Die längere Reaktionszeit und die Bildung von **12** als Nebenprodukt sind in Übereinstimmung mit diesem Verlauf der Ringerweiterungsreaktion von **10**.

Wenn Verbindung **5** mit Bu₄NF in DMF oder in THF [6] oder auch mit NaCl in DMF behandelt wurde, entstanden in unterschiedlichen Mengen je nach Bedingungen das Spiro-Umesterungsprodukt **25** oder die Ringerweiterungsprodukte **16** und **24** (*Schema 2*). Durch Epoxidierung entsteht aus **16** Verbindung **17**. Die eliminative Öffnung des Epoxid-Rings im 14gliedrigen Lacton **17** ergibt **11** als einziges Produkt (*Schema 2*). Der ungewöhnliche stereochemische Verlauf (s. z. B. [10]) dieser Reaktion (*syn*-Eliminationsprodukt) kann unter der Annahme erklärt werden, dass sie nach einem zweistufigen Carbanion-Mechanismus verläuft (*Schema 2*). Das Carbanion **18** reagiert ausschliesslich *via* die günstigere Konformation **18a**, was zur Bildung von **11** als einzigem Produkt führt.

Schema 2



a) MCPBA, CH_2Cl_2 , H_2O . b) Base (Bu_4NF , NaCl oder $t\text{-BuOK}$) in DMF.

Bei den Reaktionen $7 \rightarrow 11$ und $8 \rightarrow 12$ kann anhand der Resultate zwischen einem konzertierten und einem zweistufigen Carbanion-Mechanismus nicht unterschieden werden. Wie gezeigt wurde, sollten beide Reaktionswege zur Bildung eines Produktes mit einer (*E*)-konfigurierten ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung führen. Der Grund für die niedrigere Ausbeute am Ringerweiterungsprodukt aus **7** ist bei der intramolekularen Umesterung zu suchen, welche zur Bildung von **13** führt.

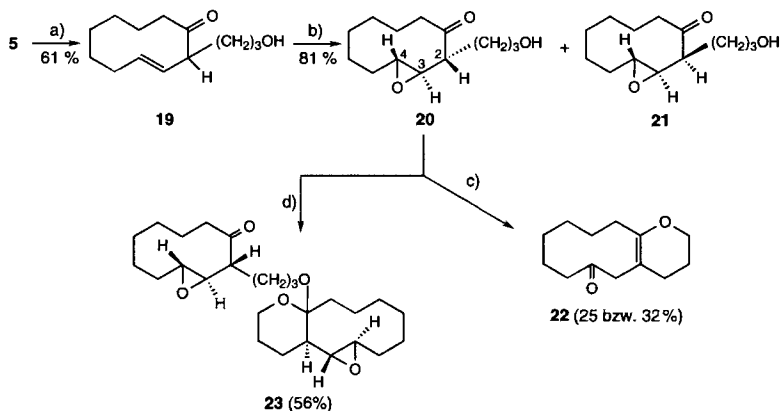
Ringerweiterung von 3,4-Epoxycyclodecanon-Derivaten. Wir wollten abklären, ob die oben beschriebene Reaktion auch mit Substraten ohne eine elektronenziehende Ester-Gruppe verläuft. Als Ausgangsmaterial wurden die Epoxide **20** und **21** (Schema 3) gewählt, deren Vorläufer, der ungesättigte Alkohol **19**, durch Demethoxycarbonylierung aus **5** hergestellt wurde. Der Alkohol **19** liess sich mit MCPBA (*m*-Chloroperbenzoesäure) epoxidieren (Schema 3), wobei die isomeren Verbindungen **20** und **21** (Verhältnis *ca.* 30:1) entstanden, deren relativen Konfigurationen durch NOE-Experimente bestimmt wurden.

Es ist nicht gelungen, ein Ringerweiterungsprodukt ausgehend von **20**²⁾ bei Behandlung mit verschiedenen Salzen, mit Basen oder mit einer Lewis-Säure zu erhalten. Beim Kochen von **20** in DMF unter Rückfluss mit 0,1 equiv. NaCl oder NaBr wurde der Ketoenol-ether **22** in einer Ausbeute von 25 bzw. 32% gewonnen (Schema 3). Diese (Epoxid-Carbonyl)-Umlagerung verläuft nur, wenn eine OH-Gruppe in der Seitenkette vorhanden ist; der Silyl-ether von **20** ist in Gegenwart von NaCl in DMF beim Kochen unter Rückfluss stabil. Mit 2,2 equiv. $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ in Toluol bei Raumtemperatur wurde **23** in 56% Ausbeute erhalten (Schema 3).

Die Bildung von **22** und von anderen Verbindungen, jedoch das gänzliche Fehlen von 14gliedrigen Lactonen bei den Ringerweiterungsversuchen mit dem 10gliedrigen **20** zeigt, dass für die Ringerweiterung der untersuchten Systeme die Ester-Gruppe (Verbindungen **7–10**) erforderlich ist, obwohl sie auf die Reaktion nur einen indirekten Einfluss ausübt.

²⁾ Verbindung **21** lag in reiner Form nicht vor, daher wurden damit keine Experimente durchgeführt.

Schema 3



a) Bu_4NF , THF, RT., Rückfluss. b) MCPBA, CH_2Cl_2 , NaHCO_3 , H_2O . c) NaCl bzw. NaBr, DMF, Rückfluss. d) $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, Toluol.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Den Herren Dr. B. Milenkov, Dr. St. Bienz und Dr. V. Enev danken wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. A. Linden für die Durchführung der Röntgen-Kristallstrukturanalysen, Frau Dr. A. Lorenzi-Riatsch und Herrn L. Bigler für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn H. Frohofer für IR-Spektren, Frau N. Walch, den Herren Th. Plüss, D. Rentsch, E. Meier für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Falls nicht anders angegeben, gelten: DC: auf Alufolien Kieselgel 60 F_{254} (Merck); 'Flash'-Säulenchromatographie (FC) an Kieselgel 60 (Merck, 230–400 mesh). Schmp.: Mettler FP-52. IR: Perkin-Elmer 297 oder Perkin-Elmer 781 in CHCl_3 ; Angaben in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: Bruker AC 300 (300 MHz), Bruker AM 400 (400 MHz) oder Bruker AMX 600 (600 MHz) in CDCl_3 ; δ in ppm relativ zu CDCl_3 als internem Standard ($\delta = 7,27$); J in Hz. $^{13}\text{C-NMR}$: Varian XL 200 (50 MHz) in CDCl_3 ; δ in ppm relativ zu CDCl_3 als internem Standard ($\delta = 77,0$). CI-MS (NH_3): Finnigan-MAT SSQ 700, in m/z ; ESI-MS: Finnigan TSQ 700. Trocknen der org. Extrakte über Na_2SO_4 . Als Lsgm. wurde wasserfreies DMF (über Molekularsieb von Fluka) verwendet.

1. Ringerweiterung von 2,3-Epoxy-10-oxocyclodecancarbonsäure-alkylester-Derivaten. – 1.1. (2E)-10-Oxocyclodec-2-encarbonsäure-(1-methylethyl)ester (2). Unter Rühren wurden zu einer Lsg. von 10-Oxocyclodec-2-encarbonsäure-methylester (1) [11] (840 mg, 4 mmol) in i-PrOH (60 ml, getrocknet über Molekularsieb) $\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$ (0,35 ml, 1,2 mmol) getropft und 24 h bei 80° gehalten, wobei MeOH abdestilliert wurde [12]. Das i-PrOH wurde i. RV. entfernt und der Rückstand in Et_2O aufgenommen, über Kieselgel filtriert und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 19:1) 735 mg (77,2%) 2. Farbloses Öl. IR: 3020, 2980, 2930, 2860, 1730 (sh), 1705, 980. $^1\text{H-NMR}$: 5,82–5,43 (m, H–C(2), H–C(3)); 5,11–4,99 (m, Me_2CH); 3,97 (d, $J = 7,1$, H–C(1)); 2,94–0,8 (m, 18 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 202,8 (s, C(10)); 168,1 (s, COO); 136,4, 121,8 (2d, C(2), C(3)); 68,9 (d, Me_2CH); 63,1 (d, C(1)); 36,2, 33,8, 26,6, 25,9, 23,6, 22,5 (6t, 6 CH_2); 21,5 (q, Me_2CH). CI-MS: 256 ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$), 239 ($[\text{M} + 1]^+$).

1.2. (2E)-1-(2'-Formylethyl)-10-oxocyclodec-2-encarbonsäure-methylester (3). Unter Rühren und unter Ar wurden zu einer Lsg. von 1 (2,10 g, 10 mmol) und Acrylaldehyd (1,10 g, 20 mmol) in MeOH (20 ml) 5 ml 1,5% Benzyltrimethylammonium-hydroxid-Lsg. (Triton B, ca. 0,5 mmol) getropft. Nach 30 min Rühren bei RT. wurde das Gemisch in verdünnte wässr. HCl-Lsg. gegeben, mit Et_2O extrahiert, der Extrakt mit H_2O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2) 1,79 g (67,3%) 3. Farblose Kristalle. Schmp. (Hexan/ Et_2O 4:1) 55,5–56,6°. IR: 3010, 2920, 2850, 2720, 1720 (sh), 1710, 980. $^1\text{H-NMR}$: 9,70 (s, CHO); 5,97 (br. d, $J \approx 16,0$, H–C(2)); 5,49–5,41 (br. m, H–C(3)); 3,74 (s, Me); 2,69–2,59 (m, 1 H); 2,47–0,6 (m, 15 H).

$^{13}\text{C-NMR}$: 200,6 (*s* und *d*, CHO, C(10)); 171,1 (*s*, COO); 134,7, 125,3 (2*d*, C(2), C(3)); 64,0 (*s*, C(1)); 52,3 (*q*, Me); 39,0, 36,4, 33,7, 26,0, 25,8, 24,7, 22,6, 21,8 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 284 ([*M* + NH₄]⁺), 267 ([*M* + 1]⁺).

1.3. (2*E*)-1-(2'-Formylethyl)-10-oxocyclodec-2-encarbonsäure-(1-methylethyl)ester (4). Die Verbindung 4 wurde analog zu 1.2 aus 2 hergestellt. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2) 68,0% 4. Farbloses Öl. IR: 3020, 2980, 2940, 2860, 2720, 1725 (sh), 1710, 990. $^1\text{H-NMR}$: 9,71 (*s*, CHO); 5,98 (br. *d*, *J* ≈ 16,0, H-C(2)); 5,48–5,40 (*m*, H-C(3)); 5,12–5,01 (*m*, Me₂CH); 2,70–2,60 (*m*, 1 H); 2,47–0,6 (*m*, 21 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 201,0 (*d*, CHO); 199,4 (*s*, C(10)); 168,8 (*s*, COO); 133,5, 123,9 (2*d*, C(2), C(3)); 67,7 (*d*, Me₂CH); 62,7 (*s*, C(1)); 37,6, 35,0, 32,4, 24,6, 24,5, 23,3, 21,3, 20,4 (8*t*, 8 CH₂); 19,8, 19,7 (2*q*, 2 Me). CI-MS: 312 ([*M* + NH₄]⁺), 295 ([*M* + 1]⁺).

1.4. (2*E*)-1-(3'-Hydroxypropyl)-10-oxocyclodec-2-encarbonsäure-methylester (5). Zu einer Lsg. von 3 (1,33 g, 5 mmol) in MeOH (20 ml) wurde bei 0° portionsweise NaBH₄ (80 mg, 2 mmol) gefügt (DC-Kontrolle). Das Gemisch wurde in verdünnte wässr. HCl-Lsg. gegeben und mit Et₂O extrahiert, der Extrakt mit H₂O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 1:4) 1,29 g (96,0%) 5. Farblose Kristalle. Schmp. (Hexan/Et₂O 3:1) 57,0–58,0°. IR: 3450 (br.), 3000, 2860, 1735 (sh), 1710, 980. $^1\text{H-NMR}$ (50°): 6,03 (*d*, *J* = 16,2, H-C(2)); 5,48 (*ddd*, *J* = 16,0, 10,9, 4,8, H-C(3)); 3,76 (*s*, Me); 3,62 (*t*, *J* = 6,5, 2 H-C(3')); 2,71–2,61 (*m*, 1 H); 2,43–2,36 (*m*, H-C(4)); 2,25–0,6 (*m*, 14 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 201,2 (*s*, C(10)); 171,7 (*s*, COO); 134,2, 125,9 (2*d*, C(2), C(3)); 65,0 (*s*, C(1)); 62,2 (*t*, C(3')); 52,3 (*q*, Me); 36,5, 33,9, 29,1, 27,6, 26,1, 26,0, 22,8, 22,0 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 269 ([*M* + 1]⁺).

1.5. (2*E*)-1-(3'-Hydroxypropyl)-10-oxocyclodec-2-encarbonsäure-(1-methylethyl)ester (6). Die Verbindung 6 wurde analog zu 1.4 aus 4 hergestellt. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2) 94,2% 6. Farbloses Öl. IR: 3300, 3025, 3000, 2980, 2940, 2860, 1730 (sh), 1710, 985. $^1\text{H-NMR}$: 5,80 (br. *d*, *J* ≈ 16,0, H-C(2)); 5,30–5,20 (*m*, H-C(3)); 4,92–4,83 (*m*, Me₂CH); 3,38 (*t*, *J* = 6,5, 2 H-C(3')); 2,49–2,38 (*m*, 1 H); 2,20–2,16 (*m*, 1 H); 1,98–0,4 (*m*, 21 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 201,4 (*s*, C(10)); 170,8 (*s*, COO); 134,2, 126,2 (2*d*, C(2), C(3)); 69,0 (*d*, Me₂CH); 65,1 (*s*, C(1)); 62,7 (*t*, C(3')); 36,6, 34,1, 29,1, 27,8, 26,3, 26,2, 22,9, 22,1 (8*t*, 8 CH₂); 21,5, 21,4 (2*q*, 2 Me). CI-MS: 297 ([*M* + 1]⁺), 279 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

1.6. (1*R**,2*R**,3*R**)-2,3-Epoxy-1-(3'-hydroxypropyl)-10-oxocyclodecancarbonsäure-methylester (7) und (1*R**,2*S**,3*S**)-2,3-Epoxy-1-(3'-hydroxypropyl)-10-oxocyclodecancarbonsäure-methylester (9). Zu einer Lsg. von 5 (752 mg, 2,8 mmol) in CH₂Cl₂ (80 ml) wurden H₂O (10 ml) und 85% MCPBA (700 mg, 3,2 mmol) gegeben. Nach 3 Tagen Rühren bei RT. wurden noch 700 mg (3,2 mmol) 85% MCPBA zugegeben und weitere 2 Tage bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde mit Na₂S₂O₅ versetzt und nach 1 h in ges. NaCl-Lsg. gegeben und mit Et₂O extrahiert. Der Extrakt wurde mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 1:20): 317 mg (40,0%) 7, farblose Kristalle; 361 mg (45,4%) 9, farbloses Öl und 24 mg (3%) 7,8-Epoxy-2-oxaspiro[5.9]cyclopentadecan-1,15-dion (13), farbloses Öl.

Daten von 7: Schmp. (Hexan/Et₂O 3:2) 56,7–58,7°. IR: 3450, 3020, 2990, 2930, 2870, 1740 (sh), 1725. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): 3,78 (*s*, Me); 3,61 (*d*, *J* = 2,4, H-C(2)); 3,59–3,57 (*m*, 2 H-C(3')); 2,76 (*ddd*, *J* = 16,0, 12,5, 3,5, 1 H); 2,62 (*dt*, *J* = 10,2, 2,2, H-C(3)); 2,35 (*dt*, *J* = 16,0, 4,3, 1 H); 2,27–2,23 (*m*, 1 H); 2,04–0,84 (*m*, 14 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 203,3 (*s*, C(10)); 171,5 (*s*, COO); 62,9 (*s*, C(1)); 62,4 (*t*, C(3')); 58,2 (*d*, C(2)); 53,2 (*d*, C(3)); 52,5 (*q*, Me); 37,4, 32,8, 28,0, 27,1, 24,2, 24,0, 23,2, 22,8 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 302 ([*M* + NH₄]⁺), 285 ([*M* + 1]⁺), 270, 267.

Daten von 9: IR: 3450, 3020, 3000, 2930, 2860, 1740, 1710. $^1\text{H-NMR}$: 3,73 (*s*, Me); 3,72–3,68 (*m*, 2 H-C(3')); 3,41 (*dt*, *J* = 10,5, 2,4, H-C(3)); 3,04 (*d*, *J* = 2,3, H-C(2)); 2,87 (*ddd*, *J* = 15,5, 11,3, 4,1, 1 H); 2,37–0,9 (*m*, 16 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 208,0 (*s*, C(10)); 168,4 (*s*, COO); 65,1 (*s*, C(1)); 62,1 (*t*, C(3')); 60,5 (*d*, C(2)); 55,7 (*d*, C(3)); 51,9 (*q*, Me); 36,2, 33,2, 31,0, 27,7, 27,5, 25,0, 24,7, 23,5 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 302 ([*M* + NH₄]⁺), 285 ([*M* + 1]⁺), 270, 267.

1.7. (1*R**,2*R**,3*R**)-2,3-Epoxy-1-(3'-hydroxypropyl)-10-oxocyclodecancarbonsäure-(1-methylethyl)ester (8) und (1*R**,2*S**,3*S**)-2,3-Epoxy-1-(3'-hydroxypropyl)-10-oxocyclodecancarbonsäure-(1-methylethyl)ester (10). Zu einer Lsg. von 6 (494 mg, 1,67 mmol) in CH₂Cl₂ (30 ml) wurden H₂O (5 ml) und 55% MCPBA (960 mg, 3,00 mmol) gegeben. Nach 2 Tagen Rühren bei RT. wurde das Gemisch analog zu 1.6 aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 1:4): 222 mg (42,6%) 8, farbloses Öl; 198 mg (38,3%) 10, farbloses Öl.

Daten von 8: IR: 3480, 3020, 2980, 2940, 2870, 1730 (sh), 1710. $^1\text{H-NMR}$: 5,19–5,10 (*m*, Me₂CH); 3,63 (*d*, *J* = 2,5, H-C(2)); 3,63–3,57 (*m*, 2 H-C(3')); 2,77 (*ddd*, *J* = 16,0, 12,3, 3,6, 1 H); 2,62 (*dt*, *J* = 10,0, 2,3, H-C(3)); 2,37–2,23 (*m*, 2 H); 2,02–0,85 (*m*, 20 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 203,4 (*s*, C(10)); 170,5 (*s*, COO); 69,6 (*d*, Me₂CH); 63,0 (*s*, C(1)); 62,7 (*t*, C(3')); 58,3 (*d*, C(2)); 53,2 (*d*, C(3)); 37,3, 32,9, 28,0, 27,2, 24,3, 24,0, 23,2, 22,9 (8*t*, 8 CH₂); 21,6, 21,4 (2*q*, 2 Me). CI-MS: 330 ([*M* + NH₄]⁺), 313 ([*M* + 1]⁺), 295 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

Daten von 10: IR: 3310, 3030, 2980, 2940, 2860, 1740, 1710. $^1\text{H-NMR}$: 5,09–5,01 (*m*, Me₂CH); 3,68 (*t*, *J* = 6,1, 2 H-C(3')); 3,45 (*dt*, *J* = 8,1, 2,3, H-C(3)); 3,00 (*d*, *J* = 2,3, H-C(2)); 2,82 (*ddd*, *J* = 13,4, 10,8, 4,1, 1 H); 2,36–0,86 (*m*, 22 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 208,0 (*s*, C(10)); 167,4 (*s*, COO); 69,1 (*d*, Me₂CH); 64,6 (*s*, C(1)); 62,5 (*t*, C(3')); 60,8 (*d*, C(2)); 55,9 (*d*, C(3)); 36,5, 33,2, 31,0, 27,9, 27,3, 25,2, 24,8, 23,6 (8*t*, 8 CH₂); 21,6, 21,4 (2*q*, 2 Me). CI-MS: 330 ([*M* + NH₄]⁺), 313 ([*M* + 1]⁺), 295 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

1.8. (9E)-8-Hydroxy-10-(methoxycarbonyl)tridec-9-eno-13-lacton (**11**). 1.8.1.1. Durch Ringerweiterung von **7** mit 1,1 equiv. Bu_4NF . Unter Ar wurden zu **7** (157 mg, 0,55 mmol) 2,4 ml (0,6 mmol) Bu_4NF -Lsg. (1,1 g, TBAF in 14 ml DMF, 24 h über Molekularsieb) gegeben. Nach 1,5 h Rühren bei RT. wurde das Gemisch in ges. NaCl-Lsg. gegeben und mit Et_2O extrahiert. Der Extrakt wurde mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2): 32 mg (20,4%) **11**, farblose Kristalle, und 9 mg (7%) **13**, farbloses Öl.

Daten von **11**: Schmp. (Hexan/ Et_2O 3:1) 43,6–44,6°. IR: 3450, 3020, 2990, 2920, 2820, 1720 (sh), 1710, 1640. $^1\text{H-NMR}$: 6,73 (*d*, $J = 8,1$, H–C(9)); 4,61–4,47 (*m*, 2 H–C(13)); 3,90–3,83 (*m*, H–C(8)); 3,75 (*s*, Me); 2,56–2,29 (*m*, 2 H–C(11), 2 H–C(2)); 1,97–1,24 (*m*, 13 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 173,5, 167,7 (2*s*, COO, C(1)); 145,8 (*d*, C(9)); 130,2 (*s*, C(10)); 66,1 (*d*, C(8)); 63,2 (*t*, C(13)); 51,7 (*q*, Me); 33,3, 32,9, 29,0, 25,6, 24,6, 24,4, 22,4 (7*t*, 8 CH_2). CI-MS: 302 ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$), 284.

Für die Röntgen-Kristallstrukturanalyse wurden Einkristalle aus Hexan/ Et_2O gewonnen.

Daten von **13**: IR: 2930, 2860, 1725 (sh), 1710. $^1\text{H-NMR}$: 4,32–4,25 (*m*, 2 H–C(3)); 3,97 (*d*, $J = 2,2$, H–C(7)); 3,41 (*ddd*, $J = 16,1$, 12,6, 3,6, 1 H); 2,59 (*dt*, $J = 10,0$, 2,1, H–C(8)); 2,31–2,23 (*m*, 2 H); 2,17–1,08 (*m*, 12 H); 0,83–0,74 (*m*, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 204,0 (*s*, C(15)); 169,1 (*s*, C(1)); 69,9 (*t*, C(3)); 60,4 (*s*, C(6)); 59,8 (*d*, C(7) oder C(8)); 53,1 (*d*, C(8) oder C(7)); 36,7, 33,1, 27,6, 24,6, 24,1, 23,8, 20,8, 18,9 (8*t*, 8 CH_2). CI-MS: 270 ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$), 253 ($[\text{M} + 1]^+$).

1.8.1.2. Mit 0,2 equiv. Bu_4NF . Die Reaktion wurde wie in 1.8.1.1 beschrieben durchgeführt. Ausbeute nach 2 h bei RT.: 11% **11** und 47% **13**.

1.8.1.3. Mit 3,3 equiv. Bu_4NOAc . Unter Ar wurde eine Lsg. von **7** (33 mg, 0,12 mmol) in abs. THF (5 ml) mit Bu_4NOAc (120 mg, 0,4 mmol) versetzt. Nach 4 h bei RT. wurde das Gemisch wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC: 2 mg (6%) **11** und 14 mg (50%) **13**.

1.8.1.4. Mit 0,2 equiv. NaCl. Eine Lsg. von **7** (88 mg, 0,31 mmol) in DMF (3 ml) wurde mit NaCl (4 mg, 0,07 mmol) versetzt. Nach 4 h beim Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC: 12 mg (14%) **11**.

1.8.2. Bildung von **11** aus 8,9-Epoxy-10-(methoxycarbonyl)tridecano-13-lacton (**17**). 1.8.2.1. (8R*,9R*,10S*)-8,9-Epoxy-10-(methoxycarbonyl)tridecano-13-lacton (**17**). Zu einer Lsg. von (8E)-10-(Methoxycarbonyl)tridec-8-eno-13-lacton (**16**; vgl. 2.3; 80 mg, 0,3 mmol) in CH_2Cl_2 (10 ml) wurden NaHCO_3 -Lsg. (40 mg NaHCO_3 in 3 ml H_2O) und 85% MCPBA (80 mg, 0,4 mmol) gegeben, das Gemisch 2 Tage bei RT. gerührt und analog zu 1.6 aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2): 74 mg (87,1%) **17**. Farblose Kristalle. Schmp. (Hexan/ Et_2O 4:1) 85,7–86,7°. IR: 3020, 3000, 2930, 2860, 1730. $^1\text{H-NMR}$: 4,42–4,35 (*m*, H–C(13)); 4,01–3,93 (*m*, H–C(13)); 3,74 (*s*, Me); 3,00 (*dd*, $J = 9,0$, 2,2, H–C(9)); 2,66 (*dt*, $J = 9,4$, 2,3, H–C(8)); 2,38–2,30 (*m*, 2 H); 2,18–2,12 (*m*, 2 H); 1,92–1,10 (*m*, 13 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 173,5, 173,1 (2*s*, COO, C(1)); 62,8 (*t*, C(13)); 58,6, 58,0, 51,6, 47,4 (3*d* und 1*q*, C(8), C(9), C(10), Me); 33,7, 30,6, 29,8, 27,4, 26,0, 25,8, 25,5, 23,7 (8*t*, 8 CH_2). CI-MS: 302 ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$), 285 ($[\text{M} + 1]^+$), 270, 267.

Die relative Konfiguration von **17** wurde durch NOE-Experimente und eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse (Einkristalle aus Hexan/ Et_2O) bewiesen.

1.8.2.2. Bildung von **11** aus **17** mit 1,0 equiv. NaCl. Eine Lsg. von **17** (60 mg, 0,21 mmol) in DMF (10 ml) wurde mit NaCl (5,8 mg, 0,1 mmol) versetzt, 14 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2): 46 mg (77,1%) **11**. Farbloses Öl.

1.8.2.3. Mit 2,4 equiv. Bu_4NF . Unter Ar wurden zu **17** (20 mg, 0,07 mmol) 1,0 ml (0,17 mmol) Bu_4NF -Lsg. (790 mg TBAF in 15 ml DMF, 5 h über Molekularsieb) gegeben. Nach 1 h Rühren bei RT. wurde das Gemisch wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2): 18 mg (90,0%) **11**. Farbloses Öl.

1.8.2.4. Mit 1,0 equiv. *t*-BuOK. Eine Lsg. von **17** (24 mg, 0,085 mmol) in DMF (2 ml) wurde mit *t*-BuOK (9,5 mg, 0,085 mmol) versetzt, 10 min bei RT. gerührt und wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2): 12 mg (50,0%) **11**. Farbloses Öl.

1.9. (9E)-8-Hydroxy-10-(1-methylethoxycarbonyl)tridec-9-eno-13-lacton (**12**). Eine Lsg. von **8** (50 mg, 0,16 mmol) in DMF (3,5 ml) wurde mit NaCl (1 mg, 0,017 mmol) versetzt, 15 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/ Et_2O 3:2): 26 mg (52,1%) **12**, farbloses Öl, 7 mg (14%) Kohlensäure-(1-methylethyl)-[3-(3-hydroxy-10-oxocyclodec-1-enyl)propyl]diester (**14**) und 3 mg (7%) **13**.

Daten von **12**: IR: 3450, 3030, 2930, 2860, 1730, 1710, 1650. $^1\text{H-NMR}$: 6,70 (*d*, $J = 8,1$, H–C(9)); 5,11–5,01 (*m*, Me_2CH); 4,60–4,47 (*m*, 2 H–C(13)); 3,89 (*ddd*, $J = 10,9$, 8,4, 2,3, H–C(8)); 2,55–2,28 (*m*, 2 H–C(11), 2 H–C(2)); 1,64–1,35 (*m*, 13 H); 1,28 (*d*, 2 Me). $^{13}\text{C-NMR}$: 175,0, 168,2 (2*s*, COO, C(1)); 146,1 (*d*, C(9)); 132,8 (*s*, C(10)); 69,5, 67,9 (2*d*, Me_2C , C(8)); 64,7 (*t*, C(13)); 34,9, 34,6, 30,6, 27,2, 26,2, 26,1, 26,0, 24,0 (8*t*, 8 CH_2); 23,2 (*q*, 2 Me). CI-MS: 330 ($[\text{M} + \text{NH}_4]^+$), 313 ($[\text{M} + 1]^+$), 295 ($[\text{M} + 1 - \text{H}_2\text{O}]^+$).

Daten von 14: IR: 3500 (br.), 2930, 2860, 1735, 1665. ¹H-NMR: 6,62 (*d*, *J* = 9,3, H–C(2')); 4,94–4,81 (*m*, Me₂CH); 4,69 (*ddd*, *J* = 9,2, 7,9, 3,7, H–C(3')); 4,14 (*t*, *J* = 6,2, 2 H–C(1)); 3,08–2,99 (*m*, 1 H); 2,49–2,26 (*m*, 4 H); 2,03–1,14 (*m*, 18 H); 1,29 (*q*, 2 Me). ¹³C-NMR: 207,3 (*s*, C(10)); 155,7 (*s*, OCO); 146,6 (*d*, C(2)); 140,1 (*s*, C(1')); 72,9, 70,3 (2*d*, Me₂CH, C(3')); 67,8 (*t*, C(1)); 38,7, 37,0, 32,0, 28,7, 26,5, 25,4, 25,2, 24,7 (8*t*, 8 CH₂); 22,6, 22,4 (2*q*, 2 Me). CI-MS: 330 ([*M* + NH₄⁺]), 313 ([*M* + I]⁺), 295 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

1.10. (5*Z*)-14-Oxo-1-oxacycloitetradec-5-ene-5,7-carbolacton (**15**). 1.10.1.1. *Durch Ringerweiterung von 9 mit 0,1 equiv. NaCl.* Eine Lsg. von **9** (135 mg, 0,47 mmol) in DMF (10 ml) wurde mit NaCl (3 mg, 0,05 mmol) versetzt, 4 h unter Rückfluss gekocht und analog zu 1.8.1.1 aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2): 89 mg (75,0%) **15**. Farbloses Öl. IR: 3020, 3000, 2930, 2850, 1745 (sh), 1725, 1650. ¹H-NMR (400 MHz): 7,14–7,13 (*m*, H–C(6)); 5,07–5,02 (*m*, H–C(7)); 4,25–4,05 (*m*, 2 H–C(2)); 2,55–2,50 (*m*, 2 H–C(4)); 2,29–1,20 (*m*, 14 H). ¹³C-NMR: 173,6, 173,5 (2*s*, COO, C(14)); 148,7 (*d*, C(6)); 133,4 (*s*, C(5)); 80,6 (*d*, C(7)); 64,5 (*t*, C(2)); 32,5, 30,1, 26,6, 26,1, 24,8, 23,5, 23,4, 21,3 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 270 ([*M* + NH₄⁺]).

1.10.1.2. *Mit Bu₄NF.* Unter Ar wurden zu einer Lsg. von **9** (70 mg, 0,25 mmol) in DMF (4 ml) 1,5 ml (0,025 mmol) Bu₄NF-Lsg. (63 mg Bu₄NF in 12 ml DMF, 20 h über Molekularsieb) gegeben. Nach 45 min Rühren bei RT. wurde das Gemisch wie in 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2): 39 mg (61,9%) **15**, farbloses Öl, und 15 mg (24,0%) eines 'dimeren' Nebenproduktes³⁾ (Et₂O). Mit 2,0 equiv. Bu₄NF in THF wurden 68,0% von diesem Nebenprodukt isoliert.

1.10.2. *Bildung von 15 durch Ringerweiterung von 10.* Eine Lsg. von **10** (50 mg, 0,16 mmol) in DMF (3,5 ml) wurde mit NaCl (1 mg, 0,017 mmol) versetzt und das Gemisch 16 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und wie unter 1.8.1.1 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2): 23 mg (57,0%) **15**, farbloses Öl, und 8 mg (16,0%) **12**.

2. Ringerweiterung von 3,4-Epoxy cyclodecanon-Derivaten. – 2.1. *Demethoxycarbonylierung von 5.* 2.1.1. *Bildung von (3E)-2-(3'-Hydroxypropyl)cyclodec-3-enon (19) bei Demethoxycarbonylierung von 5 mit 2,8 equiv. Bu₄NF in THF.* Eine Lsg. von **5** (800 mg, 3,0 mmol) in THF (8 ml) wurde mit Bu₄NF (2,7 g, 8,5 mmol) versetzt, 1 h bei RT. gerührt, 1,5 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und ohne Aufarbeitung chromatographiert (Hexan/Et₂O 1:10): 385 mg (61,1%) **19**, farbloses Öl, und 156 mg (20%) eines (1:10)-Gemisches von (8*E*)-10-(Methoxycarbonyl)tridec-8-eno-13-lacton (**16**) und 10-(Methoxycarbonyl)tridec-9-eno-13-lacton (**24**).

Daten von 19: IR: 3460 (br.), 3030, 2930, 2860, 1700, 1630, 980. ¹H-NMR (50°): 5,60–5,49 (*m*, H–C(4)); 5,41 (*br. m*, H–C(3)); 3,63 (*t*, *J* = 6,2, 2 H–C(3')); 3,00 (*m*, H–C(2)); 2,51–1,00 (*m*, 17 H). CI-MS: 228 ([*M* + NH₄⁺]), 211 ([*M* + I]⁺), 193 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

Daten von 24: ¹H-NMR: 6,88 (*t*, *J* = 8,1, H–C(9)); 4,19–4,16 (*m*, 2 H–C(13)); 3,74 (*s*, Me); 2,48–2,41 (*m*, 4 H); 2,18–2,11 (*m*, 2 H); 1,81–1,24 (*m*, 12 H). ¹³C-NMR: 173,3, 167,8 (2*s*, COO, C(1)); 143,0 (*d*, C(9)); 131,2 (*s*, C(10)); 62,9 (*t*, C(13)); 51,3 (*q*, Me); 33,0, 30,1, 29,0, 26,6, 26,4, 25,3, 25,1, 24,5, 23,5 (9*t*, 9 CH₂).

2.1.2. *Bildung von 2-Oxaspiro[5.9]pentadec-7-en-1,15-dion (25) bei Demethoxycarbonylierung von 5 mit 0,1 equiv. Bu₄NF bei RT. in DMF.* Unter Ar wurden zu **5** (134 mg, 0,5 mmol) 3,0 ml (0,05 mmol) Bu₄NF-Lsg. (78 mg Bu₄NF in 15 ml DMF, 3 h über Molekularsieb) gegeben. Nach 2 h Rühren bei RT. wurde ges. NaCl-Lsg. zugegeben, mit Et₂O extrahiert, der Extrakt mit ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2): 67 mg (56,8%) **25**, 22 mg (16,4%) eines Gemisches **16/24** (10:1) und 25 mg (18,7%) **19**.

Daten von 25: IR: 3020, 2930, 2360, 1730 (sh), 1705. ¹H-NMR: 6,22 (*br. d*, H–C(8)); 5,40 (*br. m*, H–C(7)); 4,32–4,18 (*m*, 2 H–C(3)); 3,22 (*br. m*, 1 H); 2,71 (*br. m*, 1 H); 2,35 (*br. m*, 1 H); 2,13–0,60 (*m*, 13 H). ¹³C-NMR: 200,9 (*s*, C(15)); 170,1 (*s*, C(11)); 133,7, 128,5 (2*d*, C(7), C(8)); 69,1 (*t*, C(3)); 61,2 (*t*, C(6)); 36,2, 34,0, 26,3, 23,2, 22,4, 20,6 (6*t*, 8 CH₂). CI-MS: 254 ([*M* + NH₄⁺]), 237 ([*M* + I]⁺).

Daten von 16: IR: 3020, 2990, 2920, 2850, 1725, 970. ¹H-NMR: 5,58 (*dd*, *J* = 15,4, 9,1, H–C(9)); 5,41 (*ddd*, *J* = 15,4, 8,6, 5,0, H–C(8)); 4,20–4,04 (*m*, 2 H–C(13)); 3,67 (*s*, Me); 3,03 (*ddd*, *J* = 8,8, 7,5, 3,8, H–C(10)); 2,31–2,27 (*m*, 2 H); 2,20–1,1 (*m*, 14 H). ¹³C-NMR: 174,1, 173,5 (2*s*, COO, C(1)); 133,1, 127,8 (2*d*, C(8), C(9)); 62,9 (*t*, C(13)); 51,4 (*q*, Me); 46,8 (*d*, C(10)); 33,2, 31,1, 29,9, 28,0, 27,3, 26,5, 24,9, 24,4 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 286 ([*M* + NH₄⁺]), 269 ([*M* + I]⁺).

2.1.3. *Bildung von 16 und 24 bei Demethoxycarbonylierung von 5 mit NaCl in DMF.* Eine Lsg. von **5** (134 mg, 0,5 mmol) in 3 ml DMF wurde mit NaCl (3 mg, 0,05 mmol) bei RT. versetzt, 20 min bei RT. gerührt, 6 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt, und analog zu 2.1.2 aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 3:2): 66 mg (49%) eines Gemisches **16/24** (3:7), 37 mg (35%) **19** und 11 mg (9%) **25**.

2.2. (2*R**, 3*R**, 4*R**)-3,4-Epoxy-2-(3'-hydroxypropyl)cyclodecanon (**20**). Zu einer Lsg. von **19** (554 mg, 2,6 mmol) in CH₂Cl₂ (50 ml) wurden wässr. NaHCO₃-Lsg. (320 mg NaHCO₃ in 10 ml H₂O) und 85% MCPBA (600

³⁾ Die Struktur dieses Produktes konnte anhand der spektroskopischen Daten nicht bestimmt werden.

mg, 2,9 mmol) gegeben, 3 Tage bei RT. gerührt, mit Na₂S₂O₃ versetzt, nach 1 h in ges. NaCl-Lsg. gegeben und mit Et₂O extrahiert. Der Extrakt wurde mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, getrocknet und eingedampft. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 1:10): 406 mg (69,0%) **20**, farbloses Öl, und 70 mg (12%) eines Gemisches **20/21** (4:1). Nach mehrfacher FC wurden 10 mg einer Fraktion isoliert, welche 70% **21** enthielt.

Daten von 20: IR: 3450, 3010, 2990, 2930, 2860, 1700. ¹H-NMR: 3,63 (*t*, *J* = 6,2, 2 H-C(3')); 2,81 (*dt*, *J* = 10,3, 2,3, H-C(4)); 2,75 (*dd*, *J* = 8,7, 2,3, H-C(3)); 2,70 (*ddd*, *J* = 15,6, 11,7, 4,1, H-C(10)); 2,36–2,27 (*m*, 2 H); 2,19–2,11 (*m*, H-C(2)); 1,97–0,90 (*m*, 15 H). ¹³C-NMR: 212,8 (*s*, C(1)); 61,8 (*t*, C(3')); 60,6 (*d*, C(4)); 57,9 (*d*, C(3)); 57,3 (*d*, C(2)); 38,0, 31,8, 30,0, 27,3, 26,3, 24,7, 24,0, 23,5 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 244 ([*M* + NH₄]⁺), 227 ([*M* + 1]⁺), 226, 209 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

Daten von 20/21 (3:7): ¹H-NMR: 3,61–3,53 (*m*, 2 H-C(3')); 3,25 (*dd*, *J* = 6,0, 2,4, 0,7 H-C(3) von **21**); 3,01–2,95 (*m*, 0,7 H-C(2) von **21**); 2,84–2,69 (*m*, 1,9 H); 2,43–2,13 (*m*, 2,2 H); 2,00–0,90 (*m*, 24 H). CI-MS: 244 ([*M* + NH₄]⁺), 227 ([*M* + 1]⁺), 226, 209 ([*M* + 1 – H₂O]⁺).

2.3. 11-Oxabicyclo[8.4.0]tetradec-1(10)-en-3-on (**22**). Eine Lsg. von **20** (98 mg, 0,43 mmol) in DMF (3 ml) wurde mit NaCl (2,5 mg, 0,04 mmol) versetzt, 6 h unter Rückfluss gekocht, abgekühlt und analog zu 2.1.2 aufgearbeitet. Ausbeute nach FC (Hexan/Et₂O 4:1): 22 mg (25,0%) **22**, farbloses Öl, sowie 17 mg (17,0%) **20**.

Daten von 22: IR: 3030, 2940, 2860, 1690, 1670 (sh). ¹H-NMR: 3,98 (*dd*, *J* = 5,2, 2 H-C(12)); 2,99 (*s*, 2 H-C(2)); 2,50 (*dd*, *J* = 6,5, 2 H); 2,21 (*dd*, *J* = 6,3, 2 H); 2,05 (*dd*, *J* = 6,5, 2 H); 1,93–1,85 (*m*, 2 H); 1,73–1,52 (*m*, 4 H); 1,43–1,32 (*m*, 4 H). ¹³C-NMR: 215,6 (*s*, C(3)); 150,7 (*s*, C(10)); 103,2 (*s*, C(1)); 65,4 (*t*, C(12)); 48,5 (*t*, C(2)); 36,6, 27,1, 26,8, 25,4, 24,2, 23,7, 22,9, 21,8 (8*t*, 8 CH₂). CI-MS: 209 ([*M* + 1]⁺).

Mit 0,1 equiv. NaBr wurden nach 33 h Kochen unter Rückfluss 32% **22** und 18% **20** isoliert.

2.4. 3,4-Epoxy-2-[3'-(2'',3''-epoxy-11''-oxabicyclo[8.4.0]tetradecyl-9''-oxy)propyl]cyclodecanon (**23**). Eine Lsg. von **20** (110 mg, 0,49 mmol) in abs. Toluol (10 ml) wurde mit Zn(OZf)₂ (400 mg, 1,1 mmol) versetzt, 1,5 h bei RT. gerührt und ohne Aufarbeitung chromatographiert (Hexan/Et₂O 3:2): 61 mg (56,2%) **23**. Farbloses Öl. IR: 2940, 2860, 1705. ¹H-NMR: 3,62–3,31 (*m*, 4 H); 2,91 (*dd*, *J* = 9,6, 2,1, H-C(2'')); 2,81–2,64 (*m*, 4 H); 2,31–2,12 (*m*, 4 H); 2,09–0,90 (*m*, 28 H). ¹³C-NMR: 212,4 (*s*, C(1)); 100,1 (*s*, C(10'')); 64,6 (*d*, C(2'') oder C(3'')); 61,1 (*t*, C(3'')); 60,6 (*d*, C(4)); 58,6 (*t*, C(12'')); 58,4 (*d*, C(2'') oder C(3'')); 57,7 (*d*, C(3)); 57,6 (*d*, C(2)); 41,4 (*d*, C(1'')); 38,0, 37,9, 33,1, 32,0, 30,2, 28,7, 27,4, 27,3, 27,1, 24,7, 24,1, 23,6, 20,9, 20,6, 18,4 (15*t*, 16 CH₂). CI-MS: 209. ESI-MS: 457 ([*M* + Na]⁺).

2.5. Röntgen-Kristallstrukturanalyse der Verbindungen **11** und **17** (s. Fig. 2)⁴. Intensitätsmessung und Verfeinerung. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) und einem 12-kW rotating anode generator durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für Lorenz- und Polarisationsfaktoren und bei **11** für Absorptionen (empirische Korrekturen, Programm DIFABS) unterzogen. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programm-

Tabelle. Kristallographische Daten für die Verbindungen **11** und **17**

	11	17		11	17
Kristallisiert aus	Hexan/Et ₂ O	Hexan/Et ₂ O	Volumen [Å ³]	3094	762,2
Empirische Formel	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	C ₁₅ H ₂₄ O ₅	μ (MoK _α) [cm ⁻¹]	0,850	0,92
Formelgewicht	284,35	284,35	Absorptionskorrektur	0,854, 1,244	–
Temp. [°C]	–100 ± 1	–100 ± 1	min, max		
Kristallsystem	orthorhombisch	triclin			
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (≠ 61)	<i>P</i> 1 (≠ 2)	<i>Datensammlung</i>		
Z	8	2	2θ _{max} [°]	55	60
<i>Gitterparameter</i>			Zahl der gemessenen Reflexe	4653	4685
<i>a</i> [Å]	9,598	9,290	Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	3552	4433
<i>b</i> [Å]	34,176	14,295			
<i>c</i> [Å]	9,432	5,835	<i>Verfeinerung</i>		
α [°]	90	98,62	Zahl der verwendeten Reflexe	2136	2858
β [°]	90	90,41	(<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))		
γ [°]	90	95,67	<i>R</i>	0,0463	0,0396

⁴) Atom-Koordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

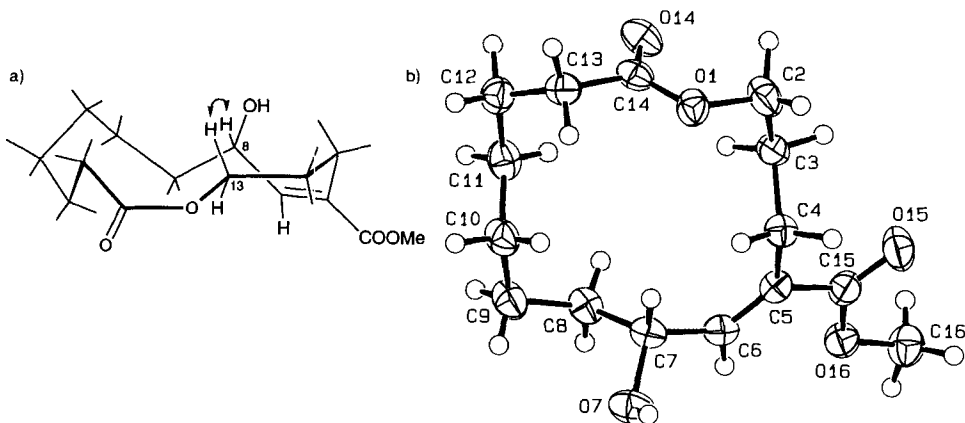


Fig. 2. a) NOE von 8-Hydroxy-10-(methoxycarbonyl)tridec-9-eno-13-lacton (**11**); bevorzugte Konformation berechnet mit PCMODEL v4.0). b) Röntgen-Kristallstruktur von **11** in der ORTEP-Ansicht

system SHELXS86. Die kristallographischen Daten sind in der *Tabelle*, die Molekülstruktur von **11** in *Fig. 2, b*, wiedergegeben.

Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Alle H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Ihre Lage wurde mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXAN-Software-Pakets und des CRYSTALS-Programms durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Stach, M. Hesse, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1573; M. Hesse, 'Ring Enlargement in Organic Chemistry', VCH, Weinheim, 1991, S. 97, 125.
- [2] B. Milenkov, M. Süsse, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2115.
- [3] B. Milenkov, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 308; B. Milenkov, A. Guggisberg, M. Hesse, *ibid.* **1987**, *70*, 760.
- [4] K. Kostova, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 741; K. Kostova, M. Hesse, *ibid.* **1984**, *67*, 1713; H. Stach, M. Hesse, *ibid.* **1986**, *69*, 85; S. Stanchev, M. Hesse, *ibid.* **1987**, *70*, 1389; S. Bienz, M. Hesse, *ibid.* **1988**, *71*, 1704; Y. Nakashita, M. Hesse, *ibid.* **1983**, *66*, 845; H. Stach, M. Hesse, *ibid.* **1986**, *69*, 1614; R. Wälchli, A. Guggisberg, M. Hesse, *ibid.* **1984**, *67*, 2178.
- [5] V. Bhat, R. C. Cookson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1123; B. M. Trost, J. E. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5680.
- [6] B. Milenkov, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1323.
- [7] B. Milenkov, A. Guggisberg, M. Hesse, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 315.
- [8] D. S. Stojanova, B. Milenkov, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2303.
- [9] K. B. Becker, C. A. Grob, in 'The Chemistry of Functional Groups', Ed. S. Patai, Wiley, Chichester, 1977, S. 653.
- [10] W. W. Epstein, A. C. Sonntag, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 3390; G. Bouthillier, H. Mastalerz, M. Menard, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1023.
- [11] R. D. Burpitt, J. G. Thweatt, *Org. Synth.* **1973**, *Collect. Vol. V*, 277; G. J. M. Vos, P. H. Benders, D. N. Reinhoudt, R. J. M. Egberink, S. Harkema, G. J. van Hummel, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2004.
- [12] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* **1982**, 138; R. Imwinkelried, M. Schiess, D. Seebach, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 230.