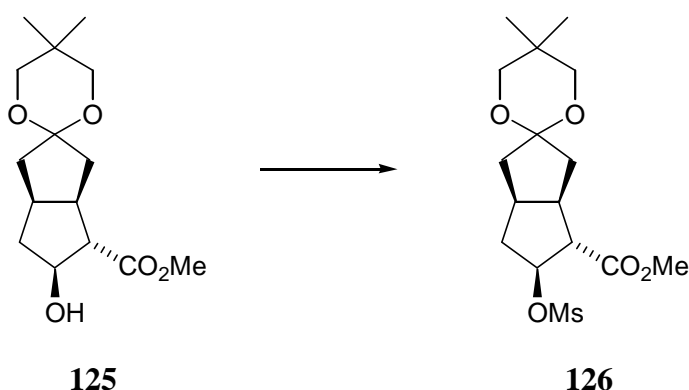


11.6 Cyoctol-Synthese

(1*R*,2*S*,4*S*,5*R*)-7,7-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-3-mesyloxy-bicyclo[3.3.0]octan-2-carbonsäuremethylester (**126**)



Zu einer Lösung von 5.7 g (20 mmol) Bicyclus **125** in 20 ml Pyridin wird eine katalytische Menge DMAP zugegeben und bei -10°C 3.1 ml (40 mmol, 2.0 eq) Mesylchlorid in 5 ml Pyridin zugetropft. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt und weitere 16 h ausgerührt.

Zur Aufarbeitung wird mit Eis versetzt und noch 1 h gerührt. Der Ansatz wird mit Ether und Wasser aufgenommen, die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird zweimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N HCl, Wasser, NaHCO_3 -Lösung, Wasser und Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Der hellbraune Rückstand wird in 70 ml Ether gelöst, mit 200 ml Hexan versetzt und 24 h im Kühlschrank aufbewahrt.

Der ausgefallene Kristallbrei wird abgesaugt und mit Hexan gewaschen. Man erhält 6.67 g (92%) Mesylat **126** als farblose Kristalle.

FP = 85-86 $^{\circ}\text{C}$;

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 5.02 (dt, $J = 10 + 6.5 \text{ Hz}$, 1 H), 3.74 (s, 3 H, Me), 3.51 (s, 2 H), 3.47 (s, 2 H), 3.03 (s, 3 H, Me), 2.97 (t, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H), 2.65-2.43 (m, 3 H), 2.22-1.90 (m, 4 H), 1.90-1.75 (m, 1 H), 0.98 (s, 3 H, Me), 0.97 (s, 3 H, Me);

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): δ = 109.38, 82.76, 72.44, 71.68, 54.66, 52.10, 41.55, 39.47, 38.70, 38.43, 37.84, 35.82, 30.06, 22.48;

MS (EI, 70 eV, 150°C): $m/e = 362$ (7.0%, M^+), 283 (18%), 267 (100%, $M - OMs$), 207 (30%), 181 (36%), 168 (16%), 149 (27%), 128 (24%), 121 (14%), 93 (14%), 79 (13%), 69 (31%), 55 (7.5%), 41 (12%);

IR (KBr, Film): $\nu = 3023w$, 2980m, 2957s, 2934m, 2871m, 1738s, 1440m, 1385m, 1363s, 1332m, 1319m, 1306m, 1263m, 1206s, 1178s, 1155s, 1129s, 1080m, 1021m, 992m, 976s, 969s, 911m, 888m, 863m, 846s, 758w, 532m, 523s;

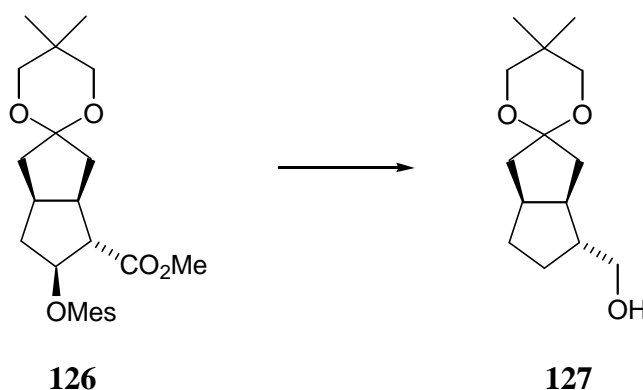
$[\alpha]_D^{20} = +7.1$ ($c = 2.1$, $CHCl_3$);

C₁₆H₂₆O₇S (362.440)

Ber.: C 53.02 H 7.22

Gef.: C 52.80 H 6.97.

(1*S*,4*S*,5*R*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-hydroxymethyl-bicyclo[3.3.0]-octan (127)



Zu einer Lösung von 6.5 g (17.9 mmol) Mesylat **126** in 120 ml Ether werden bei -20°C 19.8 ml (35.8 mmol, 2.0 eq) einer 1.81 M LAH-Lösung in THF langsam zutropft. Es wird 15 min bei -20°C , 30 min bei 0°C und 2 h bei RT ausgerührt.

Zur Aufarbeitung wird ca. 18 ml iso-Propanol zutropft (Gasentwicklung). Der Ansatz wird mit 2.2 ml H_2O auf Kieselgel versetzt und bei RT ausgerührt. Nach 16 h wird mit MgSO_4 versetzt, 30 min gerührt und die Lösung über eine G2-Fritte von den Feststoffen getrennt. Die Schlacke wird mit Ether gut gewaschen, bis sie rieselfähig wird und die Lösung wird im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 2:1) erhält man 3.66 g (85%) Alkohol **127** als farbloses Öl.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.60-3.44 (m, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.47 (s, 2 H), 2.60-2.44 (m, 1 H), 2.31-2.09 (m, 3 H), 1.97-1.78 (m, 3 H), 1.70-1.54 (m, 3 H), 1.45-1.25 (m, 2 H), 0.97 (s, 3 H, Me), 0.95 (s, 3 H, Me);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 110.23, 72.34, 71.69, 66.31, 49.72, 43.49, 40.28, 40.19, 39.60, 32.29, 30.04, 29.97, 22.49;

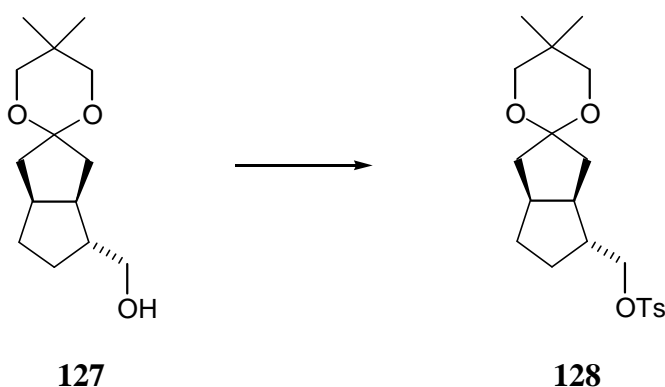
MS (EI, 70 eV, 50°C): m/e = 240 (100%, M⁺), 225 (12%), 209 (29%), 197 (12%), 181 (14%), 167 (53%), 155 (13%), 141 (24%), 128 (51%), 95 (18%), 81 (19%), 69 (31%), 55 (15%), 41 (13%);

IR (KBr, Film): ν = 3428br, 2949s, 2866s, 1472m, 1433w, 1394m, 1362m, 1351m, 1313m, 1249m, 1238m, 1220m, 1177w, 1108s, 1049m, 1071m, 999m, 947w, 927w, 907m, 858m, 792w, 755w, 683w, 611w, 533w, 508m;

$[\alpha]_D^{20} = -22.0$ (c = 1.2, CHCl₃);

C₁₄H₂₄O₃ (240.342).

(1*S*,4*S*,5*R*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-tosyloxymethyl-bicyclo[3.3.0]octan (128)



Eine Lösung von 9.13 g (38.0 mmol) Alkohol **127** in 45 ml Pyridin wird mit einer katalytischen Menge DMAP versetzt. Bei 0 °C wird nun insgesamt 10.9 g (1.5 eq) Tosylchlorid portionsweise zugeben und 16 h ausgerührt, wobei der Ansatz auf RT erwärmt.

Zur Aufarbeitung der Ansatz mit Ether und Wasser aufnehmen, die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird zweimal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen werden mit 2 N HCl, Wasser, NaHCO₃-Lösung, Wasser und Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 2:1) erhält man 14.66 g (98%) Tosylat **128** als farbloses, sehr zähes Öl.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.78 (d, 2 H, *J* = 8.0 Hz, Ar-H), 7.34 (d, 2 H, *J* = 8.0 Hz, Ar-H), 3.90 (d, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.45 (s, 2 H), 3.43 (s, 2 H), 2.56-2.40 (m, 1 H), 2.45 (s, 3 H), 2.18-1.95 (m, 4 H), 1.88-1.72 (m, 2 H), 1.66-1.52 (m, 2 H), 1.42-1.15 (m, 2 H), 0.96 (s, 3 H, Me), 0.94 (s, 3 H, Me);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 144.60, 129.78, 127.84, 109.96, 73.38, 72.20, 71.83, 46.06, 43.56, 40.25, 40.12, 38.97, 32.19, 30.08, 22.46, 21.62;

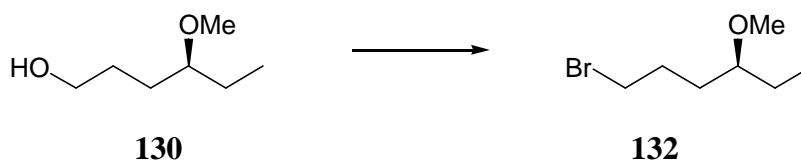
MS (EI, 70 eV, 150°C): *m/e* = 394 (31%, M⁺), 239 (100%, M – OTs), 223 (85%), 209 (10%), 167 (19%), 137 (21%), 91 (17%), 69 (20%), 41 (10%);

IR (KBr, Film): ν = 2952s, 2867s, 1739w, 1598m, 1495w, 1472m, 1463m, 1395m, 1362s, 1313w, 1220w, 1189s, 1177s, 1109s, 1019w, 999w, 956s, 842m, 815m, 785m, 706w, 666s, 555s, 538m, 508w;

[α]_D²⁰ = –28.7 (c1.4, CHCl₃);

C₂₁H₃₀O₅S (394.529).

(S)-1-Brom-4-methoxyhexan (132)



Zu einer Lösung von 3.98 g (30.1 mmol) S-Alkohol **130** und 12.0 g (45 mmol, 1.5 eq) Triphenylphosphin in 100 ml Acetonitril wird bei –20 °C eine Lösung von 15.0 g (45 mmol, 1.5 eq) Tetrabrommethan in 50 ml Acetonitril zugetropft. Es wird 1 h bei –20 °C, 2 h bei 0 °C und weitere 16 h bei RT ausgerührt.

Zur Entfernung der unlöslichen Bestandteile wird das Reaktionsgemisch über eine Schicht Kieselgel gedrückt, der Rückstand mit Ether gut gewaschen und die erhaltene Lösung vom

Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (n-Pentan/Ether 40:1) und anschließender Destillation im Wasserstrahlvakuum erhält man 4.06 g (69%) Bromid **132** als farblose Flüssigkeit.

KP (15 mm) = 80 - 85 °C,

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.44 (t, *J* = 7.0 Hz, 2 H), 3.32 (s, 3 H, OMe), 3.13 (quint., *J* = 6.0 Hz, 1 H), 2.07-1.79 (m, 2 H), 1.72-1.40 (m, 4 H), 0.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 3 H, Me);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 81.14, 56.38, 34.20, 31.49, 28.62, 25.73, 9.30;

MS (EI, 70 eV, 40°C): *m/e* = 195 (0.42%, *M* + 1), 193 (0.44%, *M* - 1), 167 (60%), 165 (60%), 109 (3.1%), 107 (3.4%), 85 (3.4%), 73 (100%), 55 (8.4%), 45 (30%);

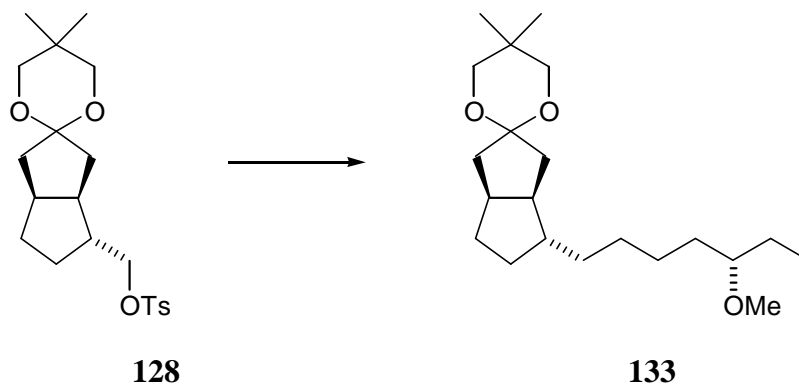
IR (KBr, Film): ν = 2984s, 2934s, 2877s, 1460m, 1440m, 1379m, 1256m, 1205m, 1161m, 1092s, 917m, 866w, 648w, 560m cm⁻¹;

[α]_D²⁰ = + 4.7 (c = 3.0, CHCl₃);

HRMS: [C ₇ H ₁₄ OBr] ⁺	ber.: 193.02281	gef.: 193.02278
[C ₅ H ₁₀ OBr] ⁺	ber.: 164.99151	gef.: 164.99149;

C₇H₁₅OBr (195.105).

(1*S*,4*S*,5*S*,5''*S*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-(5''-methoxyheptyl)-bicyclo-[3.3.0]octan (**133**)



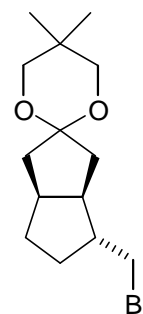
170 mg (7.0 mmol) Magnesiumspäne werden in 3 ml THF mit 70 μ l Methyljodid versetzt und lokal erhitzt. Nach Ablauf der Reaktion wird das aktivierte Magnesium zweimal mit THF gewaschen. Die Späne werden anschließend mit 3 ml THF bedeckt. Bei RT wird eine Lösung von 975 mg (5.0 mmol) Bromid **132** in 0.6 ml THF langsam zugetropft. Nach 20 min wird auf -70°C gekühlt, dann 83 μ l Katalysator-Lösung (0.1 M LiCuCl_4 in THF) und 790 mg (2.0 mmol) Tosylat **128** in 5 ml THF zugetropft. Nach 10 min wird der Ansatz weitere 2 h bei 0°C und 14 h bei RT ausgerührt.

Zur Aufarbeitung wird die klare braune Lösung mit 20 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung, 10 ml H_2O und 50 ml Ether vergesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird mit Ether dreimal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 3:1) erhält man 230 mg (45%) Kupplungsprodukt **133** als farbloses Öl.

Nebenprodukt

(1*S*,4*S*,5*R*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-bromomethyl-bicyclo[3.3.0]octan (**138**)



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 3.49 (s, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.47-3.30 (m, 2 H), 2.66-2.50 (m, 1 H), 2.32-2.05 (m, 3 H), 2.02-1.84 (m, 3 H), 1.80-1.58 (m, 2 H), 1.50-1.34 (m, 2 H), 0.97 (s, 6 H, Me);

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): δ = 110.10, 72.27, 71.85, 49.52, 45.98, 40.65, 40.16, 39.51, 38.23, 32.90, 32.37, 30.08, 29.68, 22.53;

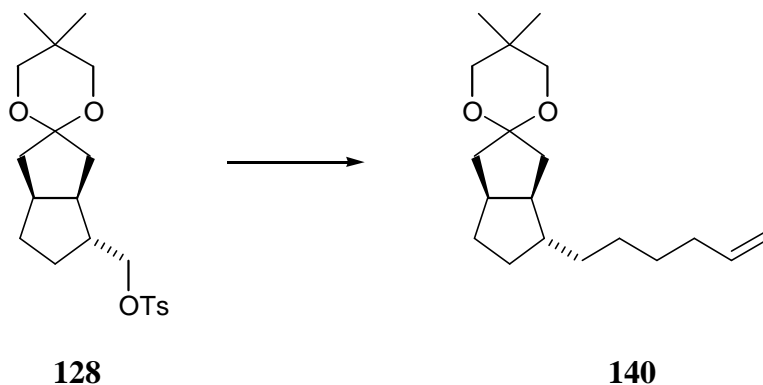
MS (EI, 70 eV, 50°C): m/e = 302 (4.0%, M^+), 224 (18%), 223 (100%, $\text{M} - \text{Br}$), 217 (5.0%), 167 (12%), 137 (5.0%), 109 (6.5%), 95 (11%), 73 (14%), 69 (17%), 55 (6.9%), 41 (7.9%);

IR (KBr, Film): ν = 2952vs, 2863s, 1471s, 1433m, 1394m, 1362m, 1331m, 1313m, 1274m, 1238s, 1220s, 1176m, 1112vs, 1040m, 1017s, 997s, 946w, 926w, 906m, 806w, 792w, 755w, 717w, 680w, 643w, 607m, 533w, 507w cm^{-1} ;

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -16.8$ (c2.04, CHCl_3);

$C_{14}H_{23}O_2Br$ (303.244).

(1*S*,4*S*,5*S*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-(5''-hexenyl)-bicyclo[3.3.0]octan
(140)



Zu einer Grignard-Lösung aus 115 mg (4.8 mmol) Magnesiumspäne und 0.60 g (4.0 mmol) 5-Brom-1-penten in 2.5 ml THF werden bei $-30^{\circ}C$ 40 μ l Katalysator-Lösung (0.1 M $LiCuCl_4$ in THF) und eine Lösung von 400 mg (1.0 mmol) **128** in 5 ml THF zugetropft. Die gelb gefärbte Lösung wird 30 min bei $-30^{\circ}C$ ausgerührt, weitere 30 min bei $0^{\circ}C$ und 2 h bei RT.

Zur Aufarbeitung wird der nun klaren braunen Lösung 10 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung, 5 ml H_2O und 30 ml Ether zugesetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Ether dreimal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, Brine gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, im Vakuum vom Solvens befreit.

Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 5:1) erhält man 230 mg (80%) Kupplungsprodukt **140** als farbloses Öl.

1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.91-5.73 (m, 1 H), 5.03-4.89 (m, 2 H), 3.48 (s, 2 H), 3.46 (s, 2 H), 2.56-2.38 (m, 1 H), 2.28-2.16 (m, 2 H), 2.09-1.93 (m, 3 H), 1.93-1.73 (m, 2 H), 1.63-1.47 (m, 3 H), 1.43-1.08 (m, 8 H), 0.97 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H);

^{13}C -NMR (67.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.11, 114.11, 110.53, 72.40, 71.62, 47.46, 47.04, 40.28, 40.21, 40.05, 35.20, 33.81, 33.78, 32.65, 30.06, 29.23, 28.04, 22.54, 22.52;

MS (EI, 70 eV, $60^{\circ}C$): m/e = 292 (100%, M^+), 251 (29%), 223 (9%), 209 (15%), 181 (21%), 167 (56%), 141 (28%), 128 (92%), 95 (29%), 81 (39%), 69 (45%), 55 (33%), 41 (20%);

IR (KBr, Film): $\nu = 2928s, 2854s, 1641m, 1472m, 1462m, 1394m, 1331m, 1220m, 1112s, 1041m, 997m, 907s, 858w, 792w, 745w, 610w, 508w$;

$[\alpha]_D^{20} = -19.8$ (c3.05, CHCl_3);

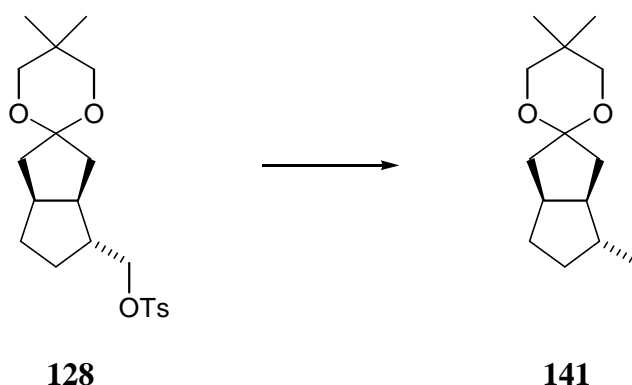
HRMS: $[\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2]^+$

ber.: 292.24023

gef.: 292.24085;

$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NO}_2$ (292.462).

(1*S*,4*S*,5*R*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-iodomethyl-bicyclo[3.3.0]octan (141)



Eine Lösung von 10.1 g (25.6 mmol) **128** in 100 ml Acetonitril wird mit 8.42 g (56.3 mmol, 2.2 eq) NaI versetzt und 3 h am Rückfluß gekocht, wobei Natriumtosylat ausfällt.

Der Ansatz wird bei RT mit Ether und Wasser aufgenommen, die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, 5%iger Thiosulfatlösung und Brine gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Man erhält 8.97 g (100%) des rohen Iodid **141**, das sofort weiter umgesetzt wird.

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.48$ (s, 2 H), 3.46 (s, 2 H), 3.28-3.11 (m, 2 H), 2.67-2.50 (m, 1 H), 2.30-2.06 (m, 3 H), 2.03-1.86 (m, 3 H), 1.73-1.57 (m, 2 H), 1.48-1.27 (m, 2 H), 0.97 (s, 3 H, Me), 0.96 (s, 3 H, Me);

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 110.04, 72.25, 71.83, 49.64, 47.25, 40.91, 40.16, 39.45, 34.78, 32.23, 30.06, 22.51, 12.97$;

MS (EI, 70 eV, 70°C): $m/e = 350$ (7.8%, M^+), 265 (7.0%), 223 (100%, $M - I$), 205 (1.9%), 167 (3.4%), 137 (4.8%), 109 (7.0%), 95 (16%), 69 (17%), 55 (10%), 41 (9.6%);

IR (KBr, Film): $\nu = 2951s, 2860s, 2691w, 1471s, 1432m, 1394m, 1362m, 1331m, 1313m, 1221m, 1178m, 1111s, 1039m, 1017m, 998m, 978m, 946w, 906m, 861w, 792w, 754w, 716w, 682w, 652w, 609w, 562w, 507m$;

$[\alpha]_D^{20} = -20.4$ ($c = 1.36, CHCl_3$);

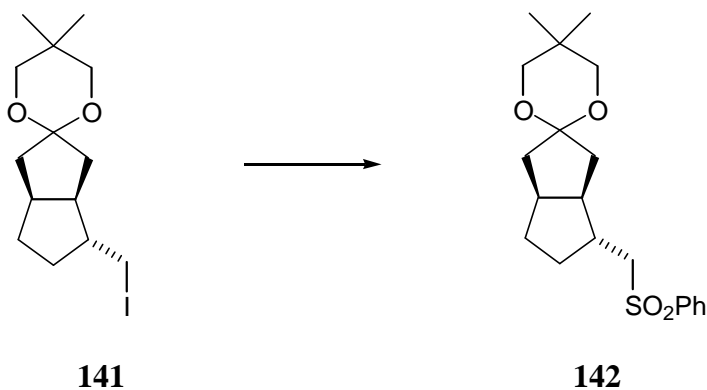
HRMS: $[C_{14}H_{23}O_2I]^+$

ber.: 350.07416

gef.: 350.07408;

$C_{14}H_{23}O_2I$ (350.235).

(1*S*,4*S*,5*R*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-phenylsulfonylmethyl-bicyclo-[3.3.0]octan (142)



Eine Lösung von 8.97 g (25.6 mmol) Iodid **141** und 6.3 g (1.5 eq) Natriumphenylnsulfinat in 175 ml DMF wird 16 h am Rückfluß gekocht (Bad 110°C).

Zur Aufarbeitung wird die Lösung bei RT mit wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung versetzt und 1 h ausgerührt. Der Ansatz wird mit Ether und Wasser aufgenommen, die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird fünfmal mit Ether extrahieren. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulen chromatographischer Reinigung (Hex/EE 5:1 → 2:1) erhält man 7.19 g (77%) Sulfonat **142** als farblosen Feststoff.

Fp = 60-61 °C

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.96\text{-}7.90$ (m, 2 H, Ar-H), $7.70\text{-}7.53$ (m, 3 H, Ar-H), 3.45 (s, 1 H), 3.43 (s, 1 H), 3.38 (s, 2 H), $3.21\text{-}3.00$ (m, 2 H), $2.58\text{-}2.42$ (m, 1 H), $2.24\text{-}1.96$ (m, 5 H), $1.94\text{-}1.83$ (m, 1 H), $1.73\text{-}1.55$ (m, 3 H), $1.44\text{-}1.20$ (m, 3 H), 0.98 (s, 3 H, Me), 0.89 (s, 3 H, Me);

$^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 140.06, 133.49, 129.22, 127.86, 109.83, 72.06, 71.86, 61.26, 47.29, 40.99, 39.55, 37.77, 33.90, 32.58, 30.00, 22.58, 22.39$;

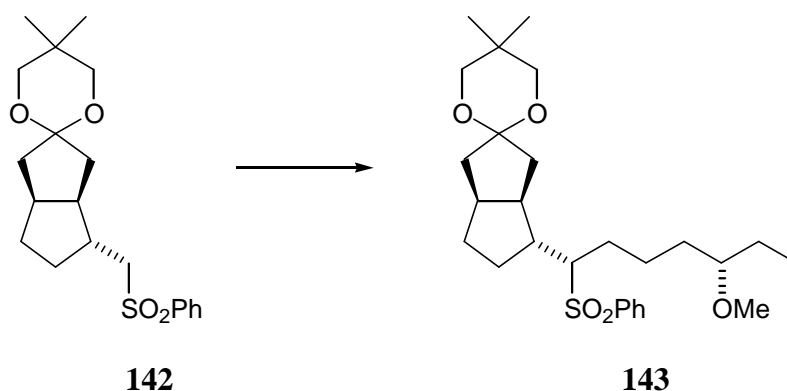
MS (EI, 70 eV, 110°C): $m/e = 364$ (2.1%, M^+), 349 (0.2%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 279 (5.1%), 224 (15%), 223 (100%, $\text{M} - \text{SO}_2\text{Ph}$), 209 (1.8%), 167 (3.7%), 137 (3.6%), 109 (2.6%), 95 (6.1%), 69 (6.5%), 55 (4.2%), 41 (3.4%);

IR (KBr, Film): $\nu = 3067\text{w}, 2953\text{s}, 2938\text{s}, 2869\text{s}, 2823\text{m}, 1585\text{w}, 1463\text{s}, 1447\text{s}, 1395\text{m}, 1362\text{m}, 1304\text{s}, 1289\text{s}, 1219\text{m}, 1178\text{m}, 1145\text{s}, 1109\text{s}, 1086\text{s}, 1017\text{m}, 999\text{m}, 985\text{m}, 924\text{w}, 908\text{w}, 859\text{w}, 762\text{w}, 728\text{s}, 692\text{s}, 589\text{s}, 562\text{m}, 545\text{m}, 506\text{w}$;

$[\alpha]_D^{20} = -30.7$ (c2.37, CHCl_3);

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$	(364.503)	Ber.:	C 65.90	H 7.74
		Gef.:	C 65.62	H 7.51.

(1*S*,4*S*,5*R*,1''*R/S*,5''*S*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-(5''-methoxy-1''-phenylsulfonylheptyl)-bicyclo[3.3.0]octan (**143**)



Zu einer Lösung von 0.99 g (2.71 mmol) **142** in 5 ml THF wird bei -10°C 3.88 ml einer BuLi-Lösung (1.4 M in Hexan) zugetropft. Nach 30 min wird die orangefarbene Lösung auf -50°C gekühlt. Dann werden 2.0 ml (4.5 eq) HMPT zugetropft, wobei sich die Lösung

dunkelrot färbt. Bei 0°C wird 30 min gerührt, auf -78°C gekühlt und tropfenweise mit 1.06 g (2.0 eq) Bromid **132** in 2.5 ml THF versetzt. Der Ansatz rührt 16 h aus, wobei er sich bis RT erwärmt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit wäßriger NH₄Cl-Lösung gequentscht, und mit einem Gemisch aus Ether und Hexan (1:1) und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird zweimal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 2:1) und präparativer HPLC-Trennung (3% iProp/Hexan) erhält man 1.06 g (82%) Alkylierungsprodukt **143** als farbloses, sehr zähes Öl im Diastereomerenverhältnis von 1:1.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.93-7.87 (m, 2 H), 7.68-7.52 (m, 3 H), 3.57-3.43 (m, 2 H), 3.41 (s, 1 H), 3.34-3.18 (m, 1 H), 3.27 (s, 1.5 H), 3.21 (s, 1.5 H), 3.05-2.85 (m, 2 H), 2.52-2.32 (m, 2.5 H), 2.29-2.12 (m, 1 H), 2.17 (s, 1.5 H), 2.12-1.78 (m, 4.5 H), 1.78-1.48 (m, 5 H), 1.48-1.18 (m, 7 H), 1.01 (s, 1.5 H), 0.96 (s, 1.5 H), 0.91 (s, 1.5 H), .86 (s, 1.5 H), .84 (t, *J* = 7.5 Hz, 1.5 H), .81 (t, *J* = 7.5 Hz, 1.5 H);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 133.36, 129.07, 128.52, 128.46, 110.31, 110.08, 100.49, 88.14, 88.10, 81.38, 81.31, 72.32, 72.02, 71.67, 67.59, 66.48, 56.31, 45.35, 45.30, 44.93, 42.57, 41.27, 40.84, 40.61, 39.40, 39.22, 37.45, 34.19, 33.05, 32.88, 32.78, 30.04, 29.94, 29.43, 26.57, 25.58, 24.95, 24.78, 24.63, 22.62, 22.54, 22.41, 9.26, 9.14;

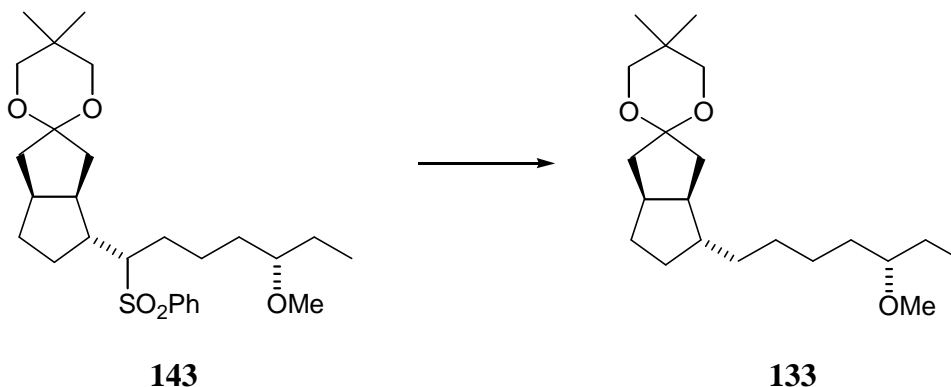
MS (EI, 70 eV, 150°C): *m/e* = 478 (0.5%, M⁺), 463 (0.5%), 449 (2.3%), 363 (2.2%), 338 (23%), 337 (100%, M - SO₂Ph), 219 (7.9%), 201 (2.6%), 128 (3.6%), 95 (5.4%), 73 (7.3%), 69 (8.4%), 55 (4.8%), 41 (3.9%);

IR (KBr, Film): ν = 3510br, 3063m, 2954s, 2867s, 2823m, 2690w, 1903w, 1738m, 1586m, 1462s, 1447s, 1395m, 1362m, 1288s, 1219s, 1179m, 1138s, 1111s, 1059m, 1017m, 1000, 986m, 924m, 907m, 859m, 763m, 728s, 692s, 633m, 589s, 563m, 438w, 422w;

C₂₇H₄₂O₅S (478.691)

Ber.:	C 76.75	H 8.84
Gef.:	C 76.45	H 8.36.

(1*S*,4*S*,5*S*,5''*S*)-3,3-(2',2'-Dimethyl-1',3'-propylendioxy)-6-(5''-methoxyheptyl)-bicyclo-[3.3.0]octan (**133**)



Eine Lösung von 4.12 g (8.6 mmol) Sulfonat **143** und 4.9 g Na₂HPO₄ in 100 ml Methanol wird bei –20°C portionsweise mit 13.4 g (2.2 eq) feingepulvertem, 6%igen Natriumamalgam versetzt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz nach 3 h mit Wasser gequentscht, 30 min ausgerührt, vom metallischen Quecksilber abdekantiert und mit Ether und Wasser aufgenommen. Die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Phase wird mit Ether zweimal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 10:1) erhält man 2.36 g (80%) Desulfonierungsprodukt **133** als farbloses Öl.

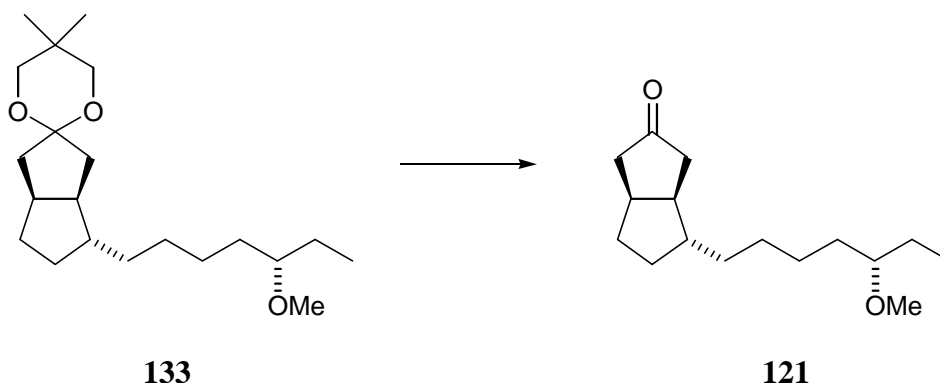
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.48 (s, 2 H), 3.46 (s, 2 H), 3.07 (quint., *J* = 6.0 Hz, 1 H), 2.56-2.39 (m, 1 H), 2.28-2.39 (m, 2 H), 2.28-2.14 (m, 2 H), 2.08-1.94 (m, 1 H), 1.93-1.77 (2 H), 1.64-1.38 (m, 7 H), 1.38-1.09 (m, 8 H), 0.97 (s, 3 H), 0.95 (s, 3 H), 0.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 110.55, 82.05, 72.42, 71.64, 56.35, 47.49, 47.06, 40.30, 40.28, 40.05, 35.37, 33.85, 32.97, 32.68, 30.08, 28.80, 25.79, 25.63, 22.53, 9.34;

[α]_D²⁰ = –18.6 (c1.63, CHCl₃);

C₂₁H₃₈O₃ (338.531)

Ber.:	C 74.51	H 11.31
Gef.:	C 74.33	H 10.75.

(1*S*,4*S*,5*S*,5'*S*)-6-(5'-Methoxyheptyl)-bicyclo[3.3.0]octan-3-on (121)

Eine Lösung von 2.36 g (6.97 mmol) Ketal **133** in 375 ml Aceton und 20 ml H₂O wird mit 335 mg PTS versetzt und 16 h bei RT gerührt.

Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit einer Spatelspitze NaHCO₃ versetzt und im Vakuum vom Solvens befreit. Der Rückstand wird mit Ether und Wasser aufgenommen, die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum vom Solvens befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (5:1) wird erneut vom Lösungsmittel befreit. Das farblose Öl wird in 150 ml EE gelöst, mit einer Spatelspitze Katalysator (5% Pd/C) versetzt und 2 h mit Wasserstoff bei Normaldruck hydriert.

Zur Entfernung des Katalysators wird über Cellite abgesaugt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung (Hex/EE 10:1) erhält man 1.67 g (95%) Cyoctol **121** als farbloses Öl.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.32 (s, 3 H), 3.07 (quint., *J* = 6.0 Hz, 1 H), 2.80-2.63 (m, 1 H), 2.55-2.39 (m, 2 H), 2.29-2.16 (m, 1 H), 2.15-1.89 (m, 4 H), 1.63-1.38 (m, 7 H), 1.38-1.17 (m, 6 H), 0.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H);

¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 220.80, 81.79, 56.21, 47.12, 46.13, 44.72, 43.84, 39.15, 35.09, 32.90, 32.80, 32.63, 28.60, 25.59, 25.41, 9.17;

[α]_D²⁰ = -15.1 (c = 1.75, CHCl₃);

C₁₆H₂₈O₂ (252.397).