

233. Photochemische Reaktionen

113. Mitteilung [1]

**Zur Photospaltung konjugierter γ , δ -Epoxyenone:
UV.-Bestrahlung von 5,6-Epoxy-3,4-didehydro-5,6-dihydro- β -jonon**

von Kazuo Murato, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

(13. VIII. 80)

**The Photoinduced Cleavage of Conjugated γ , δ -Epoxyenones:
UV.-Irradiation of 5,6-Epoxy-3,4-didehydro-5,6-dihydro- β -ionone**

Summary

On $^1n, \pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 347$ nm) in pentane or $\text{CClF}_2\text{CFCl}_2$ (*E*)-**1** is isomerized to the dihydrofurane (*E/Z*)-**2** as well to the ethers **3** and **5**. Besides these products the isomeric cyclopropane derivative (*E*)-**4** and the acetal **6** are obtained in methanol. The detection of **6** indicates the formation of an intermediate ketonium-ylide **a** which may give **6** by addition of methanol. – On $^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm) in acetonitrile-*d*₃, $\text{CClF}_2\text{CFCl}_2$ or pentane (*E*)-**1** yields almost exclusively (*E*)-**2**. In methanol **6** is obtained in addition to (*E/Z*)-**2**, but no (*E*)-**4** and **5** is formed.

1. Einleitung. – In einer vorläufigen Mitteilung zur Photochemie des in 3,4-Stellung ungesättigten 5,6-Epoxy-5,6-dihydrojonons (*E*)-**1**¹⁾ (s. *Schema 1*) war erstmals gezeigt worden [3], dass ε, ζ -ungesättigte konjugierte γ, δ -Epoxyenone bei der Anregung mit Licht von $\lambda = 327$ nm Photospaltung der C,C-Oxiranbindung erfahren²⁾. Die vorliegende Arbeit setzt die Untersuchungen aus dem Jahre 1974 fort und berichtet über Ergebnisse der *selektiven* $^1n, \pi^*$ - bzw. $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ bzw. $\lambda = 254$ nm) von (*E*)-**1** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität.

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von (E)-1.* Die Ergebnisse sind in der *Tabelle* zusammengefasst und die Photoprodukte im *Schema 1* dargestellt.

2.2. *Photolyse von (E)-9.* Die Bestrahlung ($\lambda \geq 347$ nm) einer ca. 0,05 molaren Lösung von (*E*)-**9** in Wasser/Acetonitril 1:1 lieferte bei ca. 100proz. Umsatz ein (3:2)-Diastereomerengemisch der Alkohole **10**.

¹⁾ Zur Gerüstnumerierung s. Carotinoid-Nomenklatur [2].

²⁾ Vgl. auch [4]. Im Unterschied zu dieser Substratklasse reagieren α, β -ungesättigte γ, δ -Epoxy-carbonylverbindungen, die am C(ε)-Atom sp^3 -Hybridisierung aufweisen, bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung unter Spaltung der C(γ), O-Bindung [5] [6].

3. Struktur der Produkte⁵⁾. – *Bicyclo [2.1.0.]pentylbutenon (E)-4*. Dem Strukturvorschlag (*E*)-**4** entsprechend zeigt das Keton ein im Vergleich zum UV.-Absorptionsmaximum isolierter Enongruppen langwellig verschobenes Maximum bei 242 nm ($\epsilon = 12\,300$).

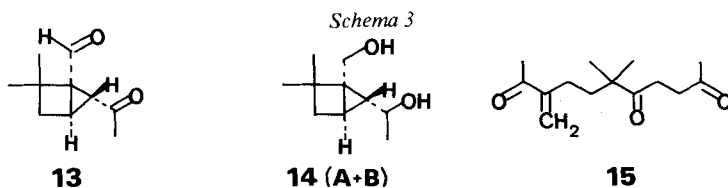
Auf das Vorliegen der (*E*)-Konfiguration des Enons verweist die Grösse der $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungskonstante ($J = 16$ Hz) der ein *AB*-System bildenden Enonwasserstoffatome ($\delta_A = 5,88$, $\delta_B = 6,56$ ppm). Im IR.-Spektrum werden Carbonylschwingungsbanden bei 1697 und 1670 cm^{-1} beobachtet, die der in Konjugation zum Dreiring stehenden Acetylgruppe und der Enoncarbonylgruppe zugeordnet werden können. Die *exo*-Lage der Acetylgruppe lässt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungsmuster der Wasserstoffatome des Dreirings ableiten, die als $d \times d$ bei 2,48 ppm ($J_1 = 4$ Hz, $J_2 = 1,5$ Hz) bzw. als d bei 2,62 ppm ($J_2 = 1,5$ Hz) erscheinen. Die Methylenwasserstoffatome des Vierrings zeigen als $^1\text{H-NMR}$ -Signale ein *AB*-System, dessen *B*-Teil infolge Kopplung mit dem benachbarten Dreiringwasserstoffatom zusätzlich aufgespalten ist ($\delta_A = 1,33$, $\delta_B = 1,70$ ppm; $J_1 = 11$, $J_2 = 4$ Hz). Der Strukturvorschlag wird im weiteren auch durch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten gestützt (4 *qa*, 1 *t*, 4 *d* und 4 *s*; Zuordnungen s. exper. Teil).

Zur weiteren Überprüfung der Konstitutionsableitung wurde die Enonverbindung in Methanol mittels Ozonolyse in den Ketoaldehyd **13** (56%, s. *Schema 3*) übergeführt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** wird für die *trans*-ständigen Cyclopropylwasserstoffatome eine Kopplungskonstante von $J = 2$ Hz und für die Methylengruppe des Vierrings ein zu demjenigen von (*E*)-**4** analoges Signalmuster beobachtet (*A*-Teil: $J_1 = 11$ Hz; *B*-Teil: $J_1 = 11$, $J_2 = 4,5$ Hz). Diese Strukturhinweise ergänzend zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum für die C-Atome des Bicyclo[2.1.0]pentyl-Gerüsts zwei *s* (38,7, 51,3 ppm), zwei *d* (30,1, 44,9 ppm) und ein *t* (35,6 ppm).

Bei der Reduktion mit LiAlH_4 ergab der Ketoaldehyd **13** die diastereomeren Diole **14A** (45%) und **14B** (42%).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten aber auch hier für die Cyclopropylwasserstoffatome keine Hochfeldsignale ($\delta < 1$ ppm) auf, da diese H-Atome offenbar durch die Hydroxylgruppen eine Entschirmung erfahren. Die übrigen spektralanalytischen Daten weisen eindeutig auf das Vorliegen von Verbindungen der Struktur **14** hin (vgl. exper. Teil).



Acetal 6. Anhand der NMR.-Daten konnte die Konstitution von **6** abgeleitet werden. Die Konfiguration der Enolätherdoppelbindung in **6** blieb jedoch unbestimmt.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** erscheinen die Signale von zwei sekundären aliphatischen C-Atomen sowie von drei tertiären olefinischen C-Atomen. Das Strukturelement des Acetal- und Enoläthersystems wurde aus der chemischen Verschiebung der Signale der quaternären Cycloheptylkohlenstoffatome (*s* bei 43,4, 105,7 und 161,0 ppm) abgeleitet. Die Lage der beiden Methylengruppen von **6** ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten. So erscheinen die zur Acetylgruppe und dem Enoläthersystem vicinalen H-Atome als $d \times d$ ($J_1 = 12,4$, $J_2 = 7,2$ Hz) bei 3,30 ppm und die allylischen Cycloheptylwasserstoffatome als $d \times d$ ($J_1 = 15$, $J_2 = 7$ Hz) bei 2,00 ppm bzw. als $d \times d \times d$ ($J_1 = 15$, $J_2 = 7$, $J_3 = 1$ Hz) bei 2,23 ppm.

⁵⁾ Zur Ableitung der Strukturen (*E/Z*)-**2**, **3**, **5** bzw. (*E*)-**9** s. [3] bzw. [7] sowie ergänzende Angaben zur Spektralanalyse im exper. Teil.

Einen zusätzlichen Strukturhinweis lieferte schliesslich die Hydrolyse von **6** zum ungesättigten 1,4,9-Triketon (*E*)-**7** (60%), dessen Konstitutionsableitung zweifelsfrei aus dem Vergleich der spektralanalytischen Daten mit denjenigen des 1,4,9-Triketons **15** [4] (s. *Schema 3*) hervorgeht.

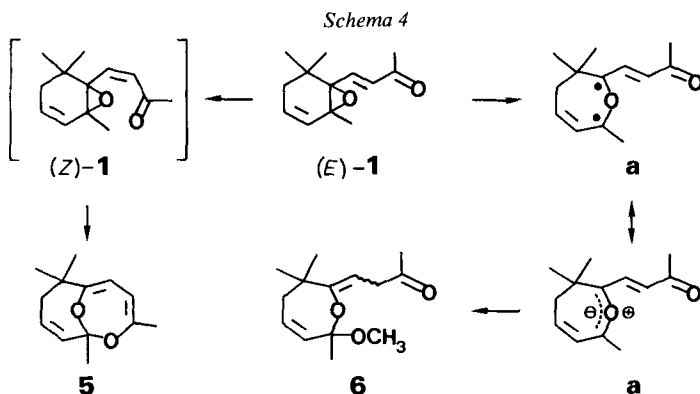
Diole (E)-8 und 10. Den $^1\text{H-NMR}$ -Daten zufolge weist **8** ein (*E*)-konfiguriertes Enonsystem auf ($J_{AB} = 16$ Hz). Die übrigen Strukturelemente von (*E*)-**8**, wie z. B. die Stellung der Hydroxylsubstituenten, lassen sich ebenfalls aus den NMR.-Daten ableiten.

So zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, dass der Sechsring von (*E*)-**8** eine aliphatische Methylengruppe, zwei sekundäre olefinische C-Atome sowie drei quaternäre C-Atome enthält, von denen zwei infolge der Hydroxylsubstitution Tieffeldverschiebung ($\delta = 73,5$ bzw. $80,1$ ppm) aufweisen.

Die für die Struktur **10** angenommene Konfiguration an C(5) und C(8) (s. *Schema 1*) wurde aus dem Befund abgeleitet, dass **10** das Produkt einer Photoisomerisierung des sterisch einheitlichen *cis*-Diols (*E*)-**9** [7] darstellt, in deren Verlauf die Konfiguration an C(8) und C(5) erhalten bleibt⁶⁾. Den $^1\text{H-NMR}$ -Daten zufolge ist **10** jedoch ein (7:3)-Gemisch von C(2)-Epimeren. Hinweise zur Konstitution dieser Verbindungen geben vor allem die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (s. *exper. Teil*).

So zeigt die Hauptkomponente neben einem *t* bei $45,0$ ppm für die Gerüstatoome des Spirocyclus vier *d* ($63,8, 127,7, 130,9, 132,7$ ppm) und vier *s* ($38,6, 95,1, 108,6, 136,6$ ppm) mit strukturbelegender chemischer Verschiebung.

4. Diskussion. - Die vorgelegten Ergebnisse zeigen eine Abhängigkeit des Produktenbildes vom Modus der Enon-Anregung des in 3,4-Stellung ungesättigten 5,6-Epoxy-5,6-dihydrojonons (*E*)-**1**. So erfährt das Epoxyenon bei der $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254$ nm) lediglich Isomerisierung unter Ringverengung zum Dihydrofuran (*E*)-**2**⁷⁾, bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm) aber neben der Umwandlung zu (*E/Z*)-**2**⁸⁾ auch Isomerisierung zum bicyclischen Äther **5** (s. *Schemata 1*



⁶⁾ Zur Photoisomerisierung von (*E*)- γ -Hydroxyenonen vgl. [8].

⁷⁾ S. Ergebnisse der Photolysen in Acetonitril- d_3 bzw. Trichlortrifluoräthan unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle (*exper. Teil und Tab.*).

⁸⁾ Bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm tritt rasche (*E* $\rightarrow$ *Z*)-Isomerisierung von (*E*)-**2** auf [9]. Die Möglichkeit, dass die Bildung von (*Z*)-**2** unmittelbar der Photospaltung der C,C-Oxiranbindung von (*E*)-**1** folgt, konnte daher nicht überprüft werden.

und 4). Die zusätzlich anfallenden Isomere **3** und (*E*)-**4** sind Nachbestrahlungsversuchen zufolge Photoprodukte von (*E*/*Z*)-**2**, dessen komplexe Photochemie später an dieser Stelle diskutiert werden soll [9]⁹⁾. Die Bildung der Dihydrofurane (*E*)- und (*Z*)-**2** erfolgt unter Photospaltung der C,C-Oxiranbindung von (*E*)-**1** und Cyclisierung des Spaltproduktes **a** (s. *Schema 4*). Bei der Photolyse von (*E*)-**1** in Methanol wurde nachgewiesen, dass in diesem polaren protischen Lösungsmittel die Zwischenstufe **a** als Ketonium-ylid vorliegt und unter Lösungsmiteleinbau zu einem Acetal **6** reagiert¹⁰⁾. Im Zusammenhange mit früheren Arbeiten ist der Befund bemerkenswert, dass **a** bei der Photolyse mit Licht von $\lambda = 254$ nm offenbar keine Photofragmentierung erfährt¹¹⁾.

Für die Photoisomerisierung von (*E*)-**1** zum bicyclischen Äther **5** darf eine Beteiligung der Zwischenstufe **a** ausgeschlossen werden, da ansonsten das Produkt **5** auch bei den Photolysen mit Licht von $\lambda = 254$ nm anfallen sollte. Es wird stattdessen angenommen, dass **5** ein photochemisches Cyclisierungsprodukt des nicht gefassten (*Z*)-Isomeren von **1** darstellt¹²⁾.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dr. R. Rüegg und Herrn Dr. K. Müller, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für die grosszügige Überlassung grösserer Mengen von Didehydro- β -jonon.

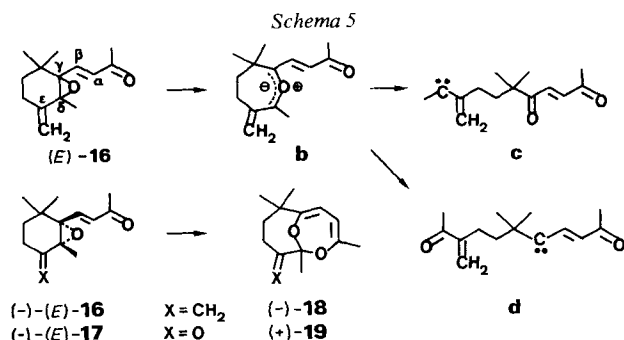
Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [12]. Als Filterlösung A ($\lambda \geq 347$ nm) wurde die Lösung von 750 g NaBr und 7 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 1 l Wasser verwendet. – Die Ausbeuten wurden anhand der Auswaage der Säulenchromatographiefraktionen und deren $^1\text{H-NMR}$ -Analyse bestimmt und beziehen sich auf die Menge an umgesetzttem Reaktant.

⁹⁾ Zur Photochemie des bicyclischen Äthers **5** s. nachstehende Mitteilung [10].

¹⁰⁾ Bei der Photolyse in wässrigem Acetonitril wird das Hydrolyseprodukt **7** (s. *Schema 1* und *Tab.*) erhalten.

¹¹⁾ Die Photolysen ($\lambda = 254$ nm bzw. $\lambda \geq 347$ nm) des (*E*)-**1** entsprechenden Epoxyenons (*E*)-**16** (s. *Schema 5*) ergeben als Primärprodukt das Ketonium-ylid **b**, welches sich unter Licht von $\lambda = 254$ nm zu den Carbenzwischenstufen **c** und **d** fragmentiert [4]; vgl. auch Diskussion in [5] [6].



¹²⁾ Vgl. die Photocyclisierungen der Epoxyenone $(-)$ -(*E*)-**16** und $(-)$ -(*E*)-**17** zu den optisch aktiven, isomeren bicyclischen Äther $(-)$ -**18** bzw. $(+)$ -**19** (s. *Schema 5* [11]).

1. Herstellung von (E)-1. – S. [3]. (E)-4-(1',6'-Epoxy-2',2',6'-trimethyl-4'-cyclohexen-1'-yl)-3-buten-2-on (**1**) [3]: ^{13}C -NMR.: 18,4, 23,5, 26,7, 28,3 (4 *qa*); 37,9 (*t*, C(3')); 127,4, 132,0, 133,0, 140,9 (4 *d*, 4 olef. CH); 33,7 (*s*, C(2')); 61,7, 72,9 (2 *s*, C(1'), C(6') oder *vice versa*); 197,1 (*s*, C(2)).

2. Photolysen von (E)-1. – 2.1. Mit Licht von $\lambda \geq 347\text{ nm}$ (Anordnung II [12] mit Filtermantel, Filterlösung A, Lampe B [12]). – 2.1.1. In Pentan. Eine Lösung von 0,75 g (3,6 mmol) (E)-1 in 120 ml Pentan wurde bis zu 95proz. Umsatz bestrahlt. Die «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Pentan 1:6 ergab 36 mg (6%) **5** [3] [10], 21 mg (3%) **3** [3] und 392 mg (55%) (E/Z)-**2** [3] (E/Z ca. 1:2). ((IR*, 2S*)-4,8,8-Trimethyl-3-oxabicyclo[5.2.0]nona-4,6-dien-2-yl)methylketon (**3**) [3]: IR.: 3035_w, 2955_s, 2920_s, 2900_s, 2880_m S, 2865_s, 1730_s, 1628_s, 1460_m, 1445_m, 1432_m, 1420_m S, 1380_s, 1354_s, 1327_m, 1292_w, 1270_m, 1227_m, 1184_s, 1161_s, 1113_s, 1100_s, 1074_s, 1022_m, 946_w, 933_w, 886_m, 845_m. – ^{13}C -NMR.: 23,5, 25,9, 27,3, 28,4 (4 *qa*); 34,8 (*t*, C(9)); 43,0 (*d*, C(1)); 83,5 (*d*, C(2)); 100,7, 112,0 (2 *d*, C(5), C(6) oder *vice versa*); 41,0 (*s*, C(8)); 151,9, 154,3 (2 *s*, C(4), C(7) oder *vice versa*); 206,9 (*s*, CH_3CO). – MS.: 206 (15, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 191 (7), 170 (9), 164 (15), 163 (18), 149 (12), 141 (11), 139 (28), 135 (11), 121 (18), 111 (13), 107 (18), 105 (14), 93 (18), 91 (18), 79 (12), 77 (16), 55 (11), 43 (100), 41 (18).

2.1.2. In Trichlortrifluoräthan. Eine Lösung von 1,01 g (4,9 mmol) (E)-1 in 150 ml Trichlortrifluoräthan wurde bis zu 94proz. Umsatz bestrahlt. Die «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Essigester/Hexan 1:8 lieferte 38 mg (4%) **5** [3] [10], 18 mg (2%) **3** [3] und 460 mg (48%) (E/Z)-**2** [3] (E/Z ca. 2:3).

2.1.3. In Methanol. Eine Lösung von 1,07 g (5,2 mmol) (E)-1 in 160 ml Methanol wurde unter Zusatz von wasserfreiem Na_2CO_3 bis zu 93proz. Umsatz von (E)-1 bestrahlt. Die Photolyse wurde auf $\frac{1}{10}$ des Volumens eingeeengt, mit Äther verdünnt, durch *Celite* filtriert und aufgearbeitet. Die «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Äther/Pentan 1:4 bis 2:1 ergab die Produkte **5** (4%) [3] [10], **3** (3%) [3], (E/Z)-**2** (20%) [3] (E/Z ca. 4:5), **6** (9%) und ein Produkt $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (7%); aus der nochmaligen Säulenchromatographie einer Mischfraktion an SiO_2 in Methylchlorid/Äther 10:1 wurde zudem die Verbindung (E)-**4** (4%) erhalten. 4-(7'-Methoxy-3',3',7'-trimethyl-1'-oxa-5'-cyclohepten-2'-yliden)-2-butanon (**6**): Sdp. 120°/0,02 Torr. – UV. (2,0 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3020_w, 2990_m, 2960_s, 2935_s, 2910_m S, 2890_m S, 2865_m, 2830_w, 1720_s, 1665_m, 1612_w, 1463_m, 1450_m S, 1395_m, 1385_m, 1369_s, 1355_s, 1284_w, 1248_m, 1210_m, 1184_s, 1160_s, 1145_m S, 1130_s, 1115_s, 1100_s, 1080_s, 1042_s, 1019_m, 966_w, 931_m, 904_w, 892_w, 845_m. – ^1H -NMR. (360 MHz, CDCl_3): 1,17, 1,19 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 1,48 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7')$); 2,00 ($d \times d$, $J_1 = 14,9$, $J_2 = 6,8$, $\text{H}-\text{C}(4')$); 2,15 (*s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,23 ($d \times d \times d$, $J_1 = 14,9$, $J_2 = 6,8$, $J_3 = 1,1$, $\text{H}-\text{C}(4')$); 3,30 ($d \times d$, $J_1 = 12,4$, $J_2 = 7,2$, 2 $\text{H}-\text{C}(3)$); 3,41 (*s*, CH_3O); 5,23 (*t*, $J = 7,2$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 5,61 (*AB*-System, $\delta_A = 5,45$, $\delta_B = 5,87$, $J_1 = 11,9$, *A*-Teil verdoppelt, $J_2 = 1,1$, *B*-Teil $d \times t$ -artig, $J_3 = 6,8$, $\text{H}-\text{C}(5')$, $\text{H}-\text{C}(6')$). – ^{13}C -NMR.: 24,4, 28,8, 29,4, 30,4 (4 *qa*); 50,2 (*qa*, CH_3O); 37,7, 41,2 (2 *t*, C(3), C(4') oder *vice versa*); 107,7 (*d*, C(4)); 130,3, 132,7 (2 *d*, C(5'), C(6') oder *vice versa*); 43,4 (*s*, C(3')); 105,7 (*s*, C(7')); 161,0 (*s*, C(2')); 207,3 (*s*, C(2)). – MS.: 238 (11, M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$), 223 (5), 206 (6), 195 (19), 181 (61), 180 (72), 165 (47), 163 (28), 150 (13), 149 (27), 139 (72), 135 (23), 125 (27), 123 (19), 121 (22), 111 (36), 109 (19), 107 (33), 99 (36), 98 (18), 97 (20), 95 (19), 91 (21), 85 (30), 79 (28), 69 (25), 55 (23), 43 (100), 41 (28).

(E,1'R*,4'R*,5'R*)-4-(5'-Acetyl-2',2'-dimethyl-1'-bicyclo[2.1.0]pentyl)-3-buten-2-on ((E)-**4**): Sdp. 125°/0,03 Torr. – UV. (0,158 mg in 10 ml): 242 (12300). UV. (2,0 mg in 2 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3050_w, 3000_m, 2960_s, 2930_s, 2865_s, 1700_s, 1697_s, 1670_s, 1620_s, 1610_s S, 1460_m, 1419_m, 1377_s, 1358_s, 1300_w, 1275_m, 1251_s, 1220_m, 1173_s, 1160_s, 1138_m, 1031_w, 985_s, 967_s, 948_m, 940_m S, 924_w, 890_w. – ^1H -NMR.: 1,06, 1,28 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,33 (*d*, $J = 11$, $\text{H}-\text{C}(3')$, überlagert durch *s* bei 1,28); 1,70 ($d \times d$, $J_1 = 11$, $J_2 = 4$, $\text{H}-\text{C}(3')$); 2,08, 2,16 (2 *s*, 3 $\text{H}-\text{C}(1)$, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(5')$ oder *vice versa*); 2,48 ($d \times d$, $J_1 = 4$, $J_2 = 1,5$, $\text{H}-\text{C}(4')$); 2,62 (*d*, $J = 1,5$, $\text{H}-\text{C}(5')$); 6,22 (*AB*-System, $J = 16$, $\delta_A = 5,88$, $\delta_B = 6,56$, $\text{H}-\text{C}(3)$, $\text{H}-\text{C}(4)$). – ^{13}C -NMR.: 22,9, 26,3, 29,1, 31,9 (4 *qa*); 36,7 (*t*, C(3')); 28,9, 45,5 (2 *d*, C(4'), C(5') oder *vice versa*); 132,2, 142,6 (2 *d*, C(3), C(4)); 40,2, 46,4 (2 *s*, C(1'), C(2') oder *vice versa*); 197,9, 204,8 (2 *s*, C(2), $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(5')$). – MS.: 206 (19, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 164 (56), 163 (33), 149 (30), 121 (29), 105 (14), 91 (9), 77 (9), 43 (100).

Produkt $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$ der Struktur **11** bzw. **12**³): Smp. 110° (Hexan). – UV. (EtOH; 0,098 mg in 5 ml): leer oberhalb 205. – IR. (KBr): 3450_s, 3040_m, 3025_s, 2985_s, 2970_s, 2955_s, 2940_s, 2935_s, 2900_s, 2875_m, 2830_m, 1670_w, 1662_w, 1476_s, 1464_m S, 1458_m, 1427_w, 1396_s, 1380_s, 1370_s, 1359_s, 1282_m, 1256_s, 1228_w, 1204_s, 1195_m, 1182_s, 1155_s, 1136_m, 1116_s, 1100_s, 1069_s, 1047_s, 1038_s, 1008_s, 986_s, 974_s S, 965_s, 926_s, 900_m, 882_s, 870_s, 832_m, 819_m, 770_s, 730_w, 718_s, 680_m. – ^1H -NMR. (C_6D_6):

0,98, 1,07 (2 s, 2 CH₃); 1,05 (s, HO); 1,21, 1,41 (2 s, 2 CH₃); 1,50 ($d \times d$, $J_1 = 17$, $J_2 = 4$, überlagert durch s bei 1,41, 1 H); 2,28 (d , $J = 17$, 1 H); 3,12 (s, CH₃O); 5,30–5,76 (stark strukturiertes m, 4 H). – ¹³C-NMR. (C₆D₆): 23,7, 24,0, 24,9, 25,0 (4 qa); 47,9 (qa, CH₃O); 36,5 (t); 126,0, 128,4, 131,0, 131,5 (4 d, 4 olef. CH); 37,0, 73,3, 74,0, 95,9 (4 s). – MS.: 238 (1, M⁺, C₁₄H₂₂O₃), 207 (10), 206 (64), 191 (20), 178 (9), 173 (12), 163 (57), 151 (14), 150 (16), 145 (21), 139 (14), 135 (27), 125 (33), 123 (58), 122 (36), 121 (49), 109 (100), 108 (35), 107 (55), 105 (22), 97 (28), 95 (25), 93 (23), 91 (28), 83 (18), 81 (23), 79 (30), 77 (28), 69 (25), 67 (22), 55 (34), 53 (20), 43 (90), 41 (49).

C₁₄H₂₂O₃ (238,32) Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,58 H 9,31%

2.1.4. In basischer Wasser/Acetonitril-Lösung. Zur Vorlage von 320 ml Wasser/Acetonitril 18:14 wurden 3,69 g (0,018 mol) (E)-1 sowie 0,4 g Na₂CO₃ gegeben. Das Reaktionsgut wurde bis zu 87proz. Umsatz von (E)-1 bestrahlt. Es wurde in Äther aufgearbeitet. Die «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Essigester 8:1 bis 1:2 ergab **5** (2%) [3] [10], **3** (3%) [3], (E/Z)-**2** (18%) [3] (E/Z ca. 1:1), (E)-**4** (11%), **7** (5%) und (E)-**8** (1%). (E)-6,6-Dimethyl-8-undecen-2,5,10-trion (**7**): Sdp. 190°/0,025 Torr. – UV. (0,159 mg in 10 ml): 218 (14600). UV. (2,1 mg in 2 ml): 284 (107), Endabsorption bis 400. – IR.: 2965m, 2930m, 2905m, 1720s, 1707s, 1677s, 1628m, 1468m, 1422m, 1396m, 1388m, 1363s, 1358s, 1251s, 1225m, 1185m, 1162m, 1082m, 1018m S, 985m. – ¹H-NMR.: 1,16 (s, 2 s überlagert, 2 H₃C–C(6)); 2,12, 2,14 (2 s, 3 H–C(1), 3 H–C(11) oder vice versa); 2,35 ($d \times d$, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 1,5$, 2 H–C(7)); 2,60 (s, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 6,21 (AB-System, $J_1 = 16$, $\delta_A = 5,90$, $J_2 = 1,5$, $\delta_B = 6,52$, $J_3 = 7,5$, H–C(9), H–C(8)). – ¹³C-NMR.: 24,6 (2 qa, 2 H₃C–C(6)); 26,8, 29,9 (2 qa, C(1), C(11) oder vice versa); 31,2, 36,8, 42,5 (3 t, 3 CH₂); 134,0, 144,0 (2 d, C(9), C(8)); 47,3 (s, C(6)); 198,3 (s, C(10)); 207,0, 212,9 (2 s, C(2), C(5) oder vice versa). – MS.: 224 (<1, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 206 (5), 181 (6), 167 (16), 166 (13), 126 (21), 125 (35), 111 (13), 99 (100), 83 (10), 71 (19), 55 (11), 43 (71).

(3E,4'-4-(1',2'-Dihydroxy-2',6',6'-trimethyl-3'-cyclohexenyl)-3-buten-2-on ((E)-**8**): Sdp. 200°/0,05 Torr. – UV. (EtOH; 0,148 mg in 10 ml): 229 (11000). UV. (2,3 mg in 2 ml): 310 (82), Endabsorption bis 400. – IR. (CCl₄): 3605m, 3560–3160m br., 3000m S, 2970m, 2940m, 2920m, 2885m S, 2840w, 1692s, 1672s, 1643m, 1623s, 1462m, 1449m, 1420m, 1390m, 1360s, 1305m, 1258s, 1180m, 1082s, 991s, 927m, 890m. – ¹H-NMR.: 0,91, 1,12, 1,19 (3 s, 3 CH₃); 1,98 (s, 2 HO); 1,64–2,10 (m, 2 H–C(5')); 2,21 (s, 3 H–C(1)); 5,44–5,80 (m, H–C(3'), H–C(4')); 6,72 (AB-System, $J = 16$, $\delta_A = 6,31$, $\delta_B = 7,13$, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 25,4, 25,5, 25,6, 27,6 (4 qa); 37,9 (t, C(5')); 126,7, 131,1, 131,7, 149,1 (4 d, 4 olef. CH); 37,1 (s, C(6')); 73,5, 80,1 (2 s, C(1'), C(2') oder vice versa); 199,1 (s, C(2)). – MS.: 206 (4, M⁺–H₂O), 191 (3), 181 (5), 167 (17), 166 (20), 163 (19), 151 (9), 142 (10), 141 (99), 140 (30), 126 (9), 125 (90), 123 (30), 121 (9), 109 (10), 108 (10), 99 (19), 97 (27), 95 (22), 85 (10), 84 (19), 83 (13), 71 (13), 69 (36), 59 (14), 55 (18), 43 (100), 41 (21).

2.1.5. In wässrigem Acetonitril. Zur Vorlage von 300 ml Wasser/Acetonitril 17:13 wurden 2,82 g (13,7 mmol) (E)-1 gegeben. Nach Bestrahlung der Lösung bis zu 89proz. Umsatz von (E)-1 wurde mit Äther verdünnt und aufgearbeitet. Aus der «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Pentan 1:8 bis 1:0 wurden **5** (2%) [3] [10], **3** (7%) [3], (E/Z)-**2** (20%) [3] (E/Z ca. 3:1), (E)-**4** (10%), (E)-**9** (25%) [7] und **10** (8%) erhalten. (3E,1'R*,4'S*)-4-(1',4'-Dihydroxy-2',6',6'-trimethyl-2'-cyclohexenyl)-3-buten-2-on (**9**) [7]: Smp. 114,5° (Äther). – UV. (EtOH; 0,102 mg in 5 ml): 233 (12600). UV. (2,2 mg in 2 ml): 312 (83), Endabsorption bis 380. – IR. (KBr): 3360s, 3315s, 2975s, 2955m, 2935s, 2890m, 2865m, 1682s, 1619s, 1470m, 1450s, 1435s, 1389m, 1360s, 1326m, 1300m S, 1290s, 1275m S, 1253s, 1225w, 1189m, 1170m, 1145m, 1120m, 1109s, 1054w, 1032s, 1027s, 989s, 949m, 925m, 829m, 802w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,89, 1,01 (2 s, 2 H₃C–C(6')); 1,60 ($d \times d$, $J_1 = 2$, $J_2 = 1$, H₃C–C(2')); 1,40–2,00 (m, überlagert durch $d \times d$ bei 1,60, 2 H–C(5')); 1,69, 1,77 (2 s, 2 HO); 2,24 (s, 3 H–C(1)); 4,10–4,45 (m, H–C(4')); 5,54–5,70 (m, $w_{1/2} = 7$, H–C(3')); 6,55 (AB-System, $J = 16$, $\delta_A = 6,30$, $\delta_B = 6,81$, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 17,5, 22,5, 25,1, 27,8 (4 qa); 44,0 (t, C(5')); 65,4 (d, C(4')); 129,0, 129,3 (2 d, C(3), C(3') oder vice versa); 149,4 (d, C(4)); 39,9 (s, C(6')); 79,0 (s, C(1')); 136,7 (s, C(2')); 199,0 (s, C(2)). – MS.: 224 (2, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 206 (31), 191 (14), 173 (39), 168 (21), 164 (25), 163 (52), 150 (30), 145 (27), 135 (25), 125 (30), 123 (32), 121 (25), 111 (31), 109 (24), 108 (58), 107 (23), 105 (23), 98 (19), 97 (20), 95 (16), 93 (23), 91 (23), 79 (18), 77 (18), 71 (16), 69 (17), 55 (21), 43 (100).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,56 H 8,96%

(5R*, 8S*)-2,6,10,10-Tetramethyl-1-oxaspiro[4.5]deca-3,6-dien-2,8-diol (**10**), (7:3)-Gemisch von Diastereomeren: Smp. 142–143° (Essigester). – IR. (KBr): 3680–3040s br., 2975s, 2960s, 2925s, 2885m, 2860m, 1660w, 1626w, 1473m, 1443s, 1378s, 1360m, 1322m, 1284w, 1270w, 1194m, 1171s, 1160m s, 1131s, 1111s, 1078s, 1042s, 1033s, 1020m, 1003s, 980s, 948m, 938s, 924s, 910s, 862m, 832m, 799m. – ¹H-NMR. (Aceton-d₆): 0,81, 0,95, 0,96 (3 s, 2 H₃C–C(10)); 1,53, 1,56 (2 s, H₃C–C(2)); 1,56–1,74 (m, w_{1/2} = 5, H₃C–C(6)); 1,36–1,92 (m, 2 H–C(9)); 3,45, 3,51 (2 s, HO); 4,00–4,32 (m, w_{1/2} = 16, H–C(8)); 4,52, 4,57 (2 s, HO); 5,40–5,54 (m, w_{1/2} = 7, H–C(7)); 5,70–5,90 (m, s-artig, H–C(3), H–C(4)). – ¹³C-NMR. (DMSO-d₆; Signale von Isomer A): 19,3, 22,5, 26,0, 27,7 (4 qa); 45,0 (t, C(9)); 63,8 (d, C(8)); 127,7, 130,9, 132,7 (3 d, C(3), C(4), C(7) oder *vice versa*); 38,6 (s, C(10)); 95,1, 108,6 (2 s, C(2), C(5) oder *vice versa*); 136,6 (s, C(6)); weitere Signale (Isomer B): 18,7, 22,5, 26,5, 27,0 (4 qa); 45,2 (t, C(9)); 128,8 (d, olef. CH); 38,2 (s, C(10)); 108,2 (s, C(2) bzw. C(5)). – MS.: 206 (4, M⁺ – H₂O), 188 (28), 173 (20), 151 (14), 150 (100), 145 (16), 121 (29).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,55 H 9,02%

2.2. Mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Anordnung I [12], Lampe A [12]). 2.2.1. In Pentan. Eine Lösung von 0,77 g (3,7 mmol) (*E*)-**1** in 120 ml Pentan wurde bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt. Die «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Pentan 1:4 ergab 0,29 g (38%) (*E/Z*)-**2** [3] (*E/Z* = 4:1).

2.2.2. In Acetonitril-d₃. Eine Lösung von 80 mg (0,39 mmol) (*E*)-**1** in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Anordnung IV [12] bestrahlt (Lampe A [12]). Die ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle des Photolyseverlaufes zeigte, dass sich (*E*)-**1** selektiv zu (*E*)-**2** [3] isomerisierte.

2.2.3. In Trichlortrifluoräthan. Eine Lösung von 75 mg (0,36 mmol) (*E*)-**1** in 0,5 ml Trichlortrifluoräthan wurde analog zu 2.2.2 bestrahlt, wobei das gleiche Verhalten von (*E*)-**1** beobachtet wurde.

2.2.4. In Methanol. Analog zu 2.2.1 wurden 1,08 g (5,2 mmol) (*E*)-**1** in 150 ml Methanol unter Zusatz von wasserfreiem Na₂CO₃ bis zu 95proz. Umsatz von (*E*)-**1** bestrahlt. Die Photolyselösung wurde auf 1/10 des Volumens eingeeengt, mit Äther verdünnt, durch *Celite* filtriert und aufgearbeitet. Die «Flash»-Säulenchromatographie an SiO₂ in Äther/Pentan 1:4 ergab (*E/Z*)-**2** (16%) [3] (*E/Z* = 3:1) und **6** (15%).

2.2.5. In basischer Wasser/Acetonitril-Lösung. Zur Vorlage von 320 ml Wasser/Acetonitril 18:14 wurden 2,65 g (13 mmol) (*E*)-**1** und 0,4 g Na₂CO₃ gegeben. Das Reaktionsgut wurde analog zu 2.2.1 bestrahlt (Umsatz von (*E*)-**1** 82%), und die Photolyselösung in Essigester aufgearbeitet. Die «Flash»-Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ mit Pentan/Äther 8:1 bis 0:1 ergab (*E/Z*)-**2** (38%) [3] (*E/Z* = 3:2), (*E*)-**4** (10%) und (*E*)-**7** (5%).

2.3. Photolyse von (*E*)-**9** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Zur Vorlage von 6 ml Wasser/Acetonitril 1:1 wurden 72 mg (0,32 mmol) (*E*)-**9** gegeben. Die Lösung wurde bis zu ca. 100proz. Umsatz bestrahlt (Filterlösung A; Lampe B; Anordnung II). Die Umkristallisation des Rohproduktes aus Essigester/Hexan ergab 40 mg (56%) (3:2)-Diastereomeregemisch von **10**.

3. Weitere Versuche. – 3.1. Hydrolyse von **6**. Ein Gemisch von 160 mg (0,70 mmol) **6**, 3 ml Dioxan, 1,5 ml Wasser und 57 mg Oxalsäure wurde bei RT. über Nacht gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther ergab 94 mg (60%) (*E*)-**7**.

3.2. Ozonolyse von (*E*)-**4**. Bei –70° wurde in die Lösung von 60 mg (0,29 mmol) (*E*)-**4** in 20 ml Methanol Ozon bis zum vollständigen Umsatz von (*E*)-**4** eingeleitet, das Reaktionsgemisch wurde nach dem Durchblasen mit Stickstoff mit 0,5 ml Dimethylsulfid versetzt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 3:2 ergab 27 mg (56%). (1R*, 4S*, 5S*)-(5-Acetyl-2,2-dimethylbicyclo[2.1.0]pentan-1-carbaldehyd (**13**), Sdp. 80°/0,04 Torr. – UV. (0,186 mg in 10 ml): 209 (5530). UV. (2,3 mg in 2 ml): 286 (61), 300 (70), 311 (67), 321 (53) S, Endabsorption bis 350. – IR.: 3055w, 3005w, 2960s, 2935s, 2865m, 2755w, 1705s, 1689s, 1463m, 1458m, 1446m, 1418m s, 1403m, 1372s, 1361s, 1350m s, 1323m, 1267m, 1220m, 1202m, 1181m, 1160s, 1142m, 1090w, 1013m, 995m, 964m, 940m, 922w, 888w. – ¹H-NMR.: 1,00, 1,39 (2 s, 2 H₃C–C(2)); 1,28 (d, J = 11, H–C(3)); 1,68 (d × d, J₁ = 11, J₂ = 4,5, H–C(3)); 2,29 (s, CH₃CO); 2,73 (d, J = 2, H–C(5)); 2,93 (m, w_{1/2} = 7, H–C(4)); 8,98 (s, CHO). – ¹³C-NMR.: 23,3, 28,4, 31,9 (3 qa); 35,6 (t, C(3)); 30,1, 44,9 (2 d, C(4), C(5) oder *vice versa*); 198,1 (d, CHO); 38,7 (s, C(2)); 51,3 (s, C(1)); 204,2 (s, CH₃CO). – MS.: 166 (<1, M⁺, C₁₀H₁₄O₂), 151 (12), 138 (5), 124 (33), 123 (28), 110 (10),

109 (27), 95 (33), 91 (12), 83 (40), 82 (21), 81 (15), 79 (15), 77 (13), 69 (7), 67 (18), 55 (17), 53 (11), 43 (100), 41 (17).

3.3. *Reduktion von 13*. Zur Vorlage von 53 mg (1,4 mmol) LiAlH_4 in 5 ml Äther wurden bei 0° 120 mg (0,72 mmol) **13** gegeben. Das Reaktionsgut wurde 1 Std. gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 («reinst», Merck) in Äther/Pentan 3:2 ergab 55 mg (45%) Isomer **A** und 52 mg (42%) Isomer **B** von (*1R**, *4S**, *5S**)-5-(1'-Hydroxyäthyl)-2,2-dimethylbicyclo[2.1.0]pentan-1-methanol (**14**). Isomer **14A**: Sdp. 135°/0,02 Torr. – IR.: 3680w, 3620m, 3590–3070s br., 3035m, 2965s, 2935s, 2895m, 2870s, 1463m, 1450m, 1430m, 1382m, 1370s, 1308m, 1261w, 1225w br., 1208w, 1160m, 1136w, 1105m, 1082s, 1050m, 1020m, 997s, 969s, 955w, 926m, 901m, 855m. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,92, 1,22 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,38 (d, $J=5,5$, 3 $\text{H}-\text{C}(2')$); 1,04–1,64 (m, 4 H); 2,60–3,10 (br. s, 2 HO); 3,31 (stark strukturiertes m, $w_{1/2}=17$, überlagert durch A-Teil des AB-Systems, $\text{H}-\text{C}(1')$); 3,82 (AB-System, $J=12,5$, $\delta_A=3,43$, $\delta_B=4,21$, CH_2OH). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 23,3, 23,5, 28,2 (3 qa); 36,4 (t, C(3)); 59,8 (t, CH_2OH); 19,0, 38,2 (2 d, C(4), C(5) oder vice versa); 68,3 (d, CHOH); 36,2, 39,1 (2 s, C(1), C(2) oder vice versa). – MS.: 152 (4, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 139 (23), 137 (17), 123 (26), 122 (21), 121 (14), 109 (25), 108 (30), 107 (74), 105 (10), 95 (80), 93 (66), 91 (34), 85 (36), 81 (29), 79 (34), 77 (23), 67 (36), 55 (37), 45 (28), 43 (100), 41 (40).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,38 H 10,59%

Isomer **14B**: Smp. 107° (Hexan). – IR. (CHCl_3): 3610s, 3540–3300br. w, 3030w s, 2995m, 2960s, 2925s, 2890m s, 2865s, 1459m, 1447m, 1378m, 1365m, 1300w, 1235m br., 1153w, 1135w, 1099m, 1070m, 1030m, 990s, 970m, 960w s, 924m, 904w, 880m. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,90, 1,26 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$); 1,37 (d, $J=6$, 3 $\text{H}-\text{C}(2')$); 1,07–1,80 (m, 4 H); 3,28–3,60 (m, $\text{H}-\text{C}(1')$); 3,76 (AB-System, $J=12$, $\delta_A=3,43$, $\delta_B=4,10$, CH_2OH). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 23,4, 23,6, 27,9 (3 qa); 36,6 (t, C(3)); 59,3 (t, CH_2OH); 17,7, 38,2 (2 d, C(4), C(5) oder vice versa); 67,7 (d, CHOH); 36,2 (2 s, C(1), C(2) oder vice versa). – MS.: 152 (4, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$); Fragmentierungen wie bei **14A**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170,24) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,41 H 10,77%

3.4. *Hydrolyse von (E)-1*. Eine Lösung von 310 mg (1,5 mmol) (*E*)-**1** in 20 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ 5:4 wurde bei RT. 1 Woche stehengelassen und dann in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Essigester/Hexan 1:1 ergab 238 mg (71%) (*E*)-**9**. Vgl. Fussnote 4.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenberg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 112. Mitt.: K. Murato, B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 1856 (1980).
- [2] IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry and IUPAC-IUB Commission on Biochemical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* 41, 407 (1975).
- [3] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, *Helv.* 57, 2704 (1974).
- [4] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 62, 1645 (1979).
- [5] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [6] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 1253 (1976).
- [7] M. Koreeda, G. Weiss & K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 239 (1973).
- [8] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 56, 1956 (1973).
- [9] K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, in Vorbereitung.
- [10] K. Murato, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 2221 (1980).
- [11] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 62, 1668 (1979).
- [12] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 1833 (1980).