

235. Photochemische Reaktionen

115. Mitteilung [1]

Zur Photochemie konjugierter γ,δ -Epoxyenone: Der Einfluss eines Hydroxylsubstituenten in ε -Stellung

von Norio Nakamura¹⁾, Wolfhard Bernd Schweizer²⁾, Bruno Frei, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

Mit den besten Wünschen Herrn Dr. Willy G. Stoll zum 70. Geburtstag zugeeignet

(8.IX.80)

Photochemistry of Conjugated γ,δ -Epoxyenones: The Influence of a Hydroxy Substituent in ε -Position

Summary

On ${}^1n,\pi^*$ - or ${}^1\pi,\pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 347$ or $\lambda = 254$ nm), the ε -hydroxy- γ,δ -epoxyenone **8** undergoes fission of the C(γ)–O bond followed by the cleavage of the C(δ)–C(ε) bond. This hitherto unknown sequence of reactions is evidenced by the structure determination of the new type products **10–17** and **25**, including a synthetic proof for **12** and the X-ray analysis of **11** (X-ray data: triclinic *P*1; $a = 7,386(2)$, $b = 8,904(4)$, $c = 9,684(5)$ Å; $\alpha = 82,29(4)^\circ$, $\beta = 74,46(3)^\circ$, $\gamma = 82,29(3)^\circ$; $Z = 2$).

The selective ${}^1\pi,\pi^*$ -excitation also induces competitive C(γ)–C(δ) bond cleavage to yield the bicyclic acetal **18** and a ketonium-ylide intermediate **a**, which photochemically forms a carbene **b** giving the allene **19** and the cyclopropene **20**.

On ${}^1n,\pi^*$ -excitation of the acetate **9** the initial C(γ)–O bond fission is, in contrast to the behaviour of the corresponding alcohol **8**, followed by a 1,2-methyl shift affording (*E/Z*)-**28** or by a cyclization-autoxidation process yielding the lactone **29**.

1. Einführung. – In der Regel erfahren α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxyketone mit offenkettigem Enon-chromophor bei der selektiven ${}^1\pi,\pi^*$ -Anregung Spaltung der

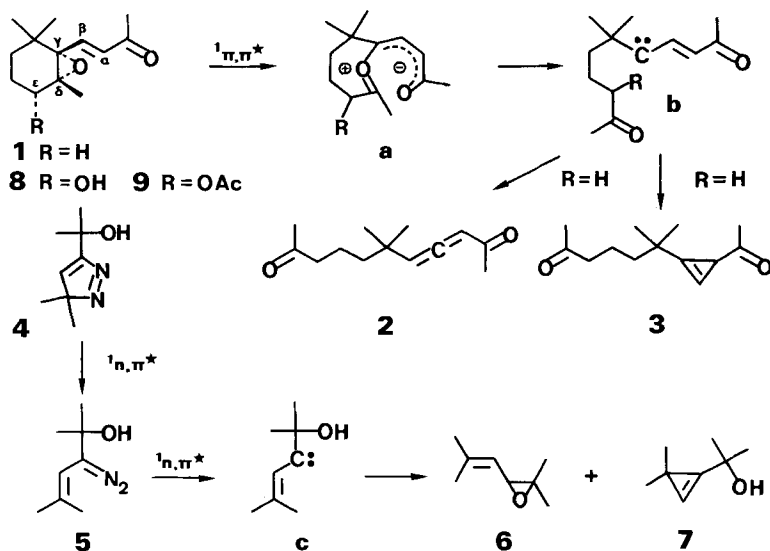
¹⁾ Ständige Adresse: Central Research Laboratories, *Sankyo Co. Ltd.*, Hiromachi 1-2-58, Shinagawa-ku, Tokyo 140, Japan.

²⁾ Gruppe für Kristallstrukturanalyse des organisch-chemischen Laboratoriums der ETHZ, strasse 16, CH-8092 Zürich.

C,C-Epoxidbindung [2–4]. So wandelt sich das 5,6-Epoxy-5,6-dihydrojonon (**1**; s. *Schema 1*) bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 254$ nm in ein Ketonium-ylid **a** ($R = H$) um, welches als Photoprodukt ein Carben **b** ($R = H$) liefert, das unter 1,2-Wasserstoffverschiebung das Allen **2** und unter Ringschluss das Cyclopropen **3** (s. *Schema 1*) ergibt [2] [3]. Bei den Photolysen von **1** wurde vergeblich versucht, die Carbenzwischenstufe **b** durch *intermolekulare* Reaktionen wie z. B. durch Insertion von Methanol nachzuweisen.

Von grossem Interesse war in diesem Zusammenhang die Beobachtung von Day & Whiting, dass das (3 *H*-Pyrazolyl)äthanol **4** (s. *Schema 1*) unter $^1n, \pi^*$ -Anregung über die Diazoverbindung **5** zu einer α -Hydroxycarben-Zwischenstufe **c** reagiert, die unter intramolekularer Insertion der Hydroxygruppe das Epoxid **6** ergibt, daneben aber auch unter Cyclisierung das Cyclopropen **7** liefert [5].

Schema 1

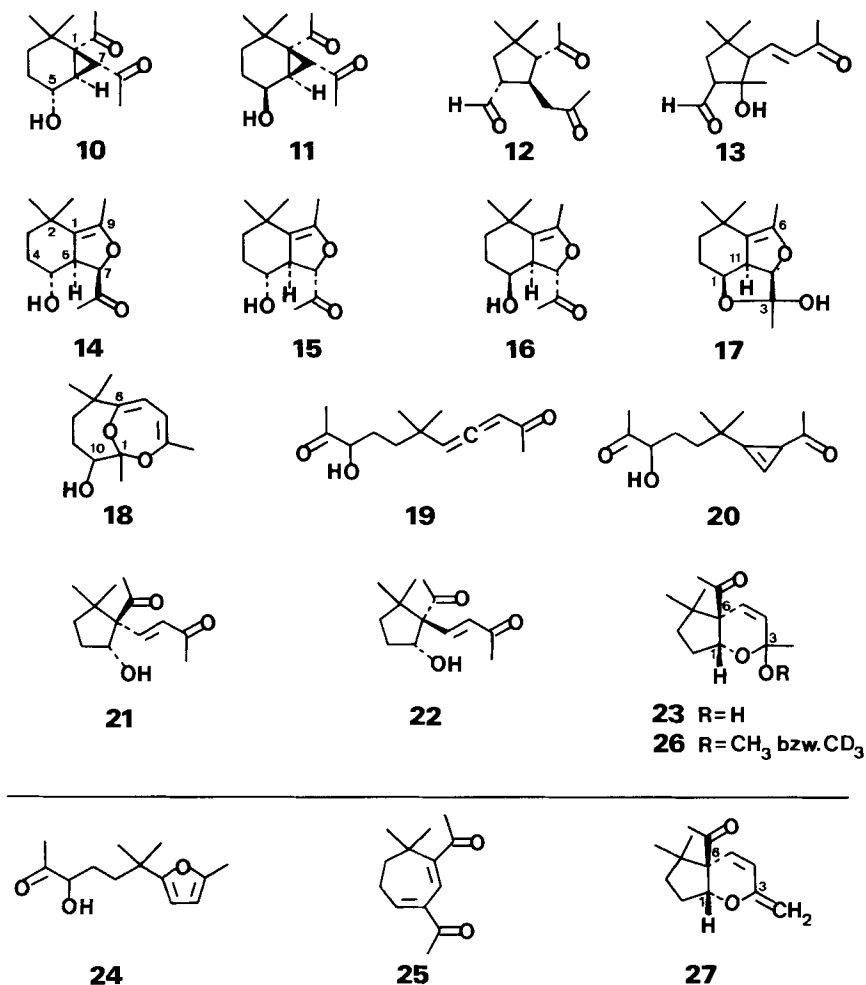


Diese Befunde legten es nahe, die Photochemie des 4-Hydroxy-5,6-epoxy-5,6-dihydrojonons (**8**) [6] im Hinblick auf die Möglichkeit zu untersuchen, dass hier in der Carbenzwischenstufe **b** ($R = OH$) eine *intramolekulare* Insertion der Hydroxygruppe unter Ausbildung eines Äthers erfolgen könnte.

Vorversuchen zufolge unterschied sich das Produktenbild der Photolysen ($^1\pi, \pi^*$ - bzw. $^1n, \pi^*$ -Anregung) von **8** stark von demjenigen der Bestrahlungsversuche von **1**. Dies veranlasste uns, die Ergebnisse der Photolysen von **8** mit denjenigen seines Essigsäureesters **9** (s. *Schema 1*) zu vergleichen, um Aufschlüsse über eine Beteiligung der Hydroxylgruppe an den Reaktionen von **8** zu erhalten.

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen des (E)-4-Hydroxy-5,6-epoxy-5,6-dihydrojonons (8)*. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst und die Produkte im *Schema 2* dargestellt. Im Unterschied zu den Photoisomeren **10–23** sowie der Methoxyverbindung **26** fielen die Produkte **24**, **25** und **27** erst bei der Aufarbeitung des Photolysegemisches an. Das Furan **24** wurde säurekatalytisch aus dem (Z)-Isomeren von **8** gebildet³⁾, und die Verbindungen **25** und **27** entstanden durch Dehydratisierung von **63**⁴⁾ bzw. **23**.

Schema 2



³⁾ Zum Mechanismus der (Z)-Epoxyenon/Furan-Isomerisierung s. [6].

⁴⁾ S. Diskussion und *Schema 7* in Kap. 4.

Tabelle 1. Ergebnisse der Photolysen von **8**.

Produkteverteilung [%] ^{a)}																	Bemerkungen
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
5	4	4	1	—	—	—	—	1	2	2	7	—	—	18	1	—	b) d) h)
2	4	9	<1	<1	<1	—	—	—	—	—	4	—	—	12	1	—	e) e) h)
5	8	8	1	2	6	3	0,5	—	—	—	9	2	2	3	2	—	e) f) i)
4	10	<1	—	k)	k)	k)	—	—	—	—	11	2	4	—	6	11	e) g) j)

^{a)} Die Angabe bezieht sich auf die Menge von ungesetztem **8**; die Produktanalyse erfolgte mittels Säulenchromatographie (Auswaage der Fraktionen).
^{a)} Licht von $\lambda = 254$ nm.
^{c)} Licht von $\lambda \geq 347$ nm.
^{d)} Umsatz von **8** 87%.
^{e)} Umsatz von **8** 78%.
^{f)} Umsatz von **8** 93%.
^{g)} Umsatz von **8** 91%.
^{h)} In Acetonitril.
ⁱ⁾ In Benzol.
^{j)} In Methanol.
^{k)} **14–16** als Gemisch (8%).

2.2. Photolysen der 1,5-Dicarbonylverbindungen **21** und **22** (s. Schema 2). Das Hydroxydiketon **21**, dessen Hydroxylgruppe und Enonsystem *cis* zueinander angeordnet sind, erfuhr unter $^1n, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm; Umsatz 100%) in Benzol- d_6 ausschliesslich (*E* $\rightarrow$ *Z*)-Isomerisierung und Cyclisierung zum isomeren Halb-acetal **23**⁵⁾. Das Produkt **23** erwies sich als säurelabil und ergab unter Dehydratisierung das Dien **27**.

Bei der Bestrahlung von **21** ($\lambda \geq 347$ nm; Umsatz 100%) in Methanol- d_4 wurde anstelle von **23** das Acetal **26** (R = CD₃) gebildet⁵⁾.

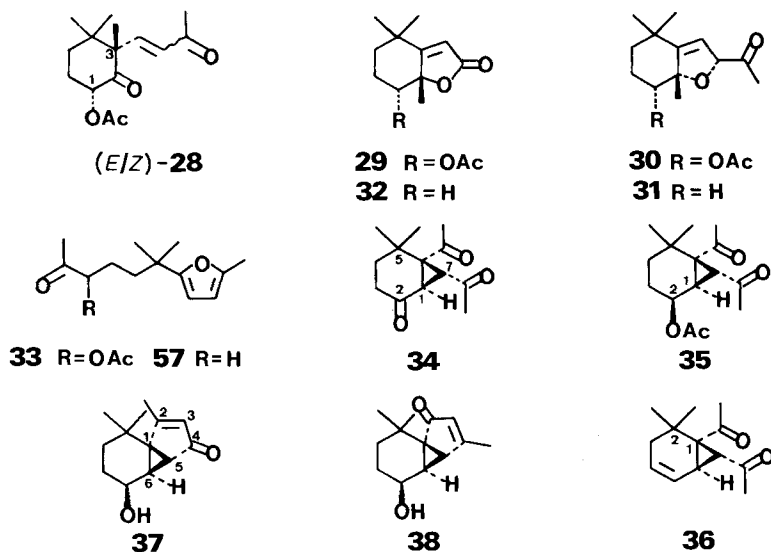
Das zu **21** diastereomere Hydroxydiketon **22** zeigte hingegen bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm; Umsatz 100%) in Benzol- d_6 lediglich Umsetzung unter unspezifischer Produktenbildung⁵⁾.

2.3. Photolyse des (E)-4-Acetoxy-5,6-epoxy-5,6-dihydrojonons (**9**). Aus der Bestrahlung von **9** in Acetonitril ($\lambda \geq 347$ nm; Umsatz 71%) wurden die Produkte (*E*)-**28** (21%), (*Z*)-**28** (14%), **29** (5%) und **33** (11%) erhalten (s. Schema 3). Im Unterschied zu (*E/Z*)-**28** stellen die Verbindungen **29** und **33** Folgeprodukte der Aufarbeitung des Photolysegemisches dar. So ist das Lacton **29** ein Autoxydationsprodukt des nicht gefassten β, γ -ungesättigten Ketons **30**⁶⁾ und das Furan **33** das Produkt einer säurekatalysierten Umlagerung von (*Z*)-**9**³⁾.

⁵⁾ $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle des Photolyseverlaufes.

⁶⁾ Vgl. Versuche zum Nachweis der Autoxydation **31** $\rightarrow$ **32** bei der Photolyse des 5,6-Epoxy-5,6-dihydrojonons (**1**) [3].

Schema 3



3. Struktur der Photoprodukte. – 3.1. Cyclopropylverbindungen **10** und **11** (s. Schema 2).

Die Verbindungen **10** und **11** sind epimer und ergaben bei der Collins-Oxydation ein identisches Keton **34** (s. Schema 3), das den $^1\text{H-NMR}$ -Daten zufolge zwei Acetylgruppen und gemäss den $^{13}\text{C-NMR}^7$)-Daten vier Methylgruppen, zwei aliphatische sekundäre, zwei aliphatische tertiäre, zwei aliphatische quaternäre C-Atome sowie drei Ketocarbonylgruppen aufweist (s. exper. Teil). Das präparativ leichter zugängliche Epimer **11** wurde in Essigsäure unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure quantitativ acetyliert, und der Ester **35** durch Erhitzen (70°) im Gemisch mit *p*-Toluolsulfonsäure, Essigsäure und Benzol in die Verbindung **36** (54%) übergeführt (s. Schema 3).

Der Alkohol **11** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für das H-Atom am C(7) ein *d* bei 2,43 ppm ($J = 5,5$ Hz) und für das H-Atom am C(6) ein zum *t* entartetes *d* × *d* ($J_1 = J_2 = 5,5$ Hz) bei 2,54 ppm. Die Grösse der Kopplungskonstanten ($J = 5,5$ Hz) verweist auf das Vorliegen von *trans*-ständigen Cyclopropylwasserstoffatomen.

Zur Ableitung der relativen Anordnung der Acetylgruppen in **11** wurde das Diketon mit Kalium-*t*-butylat in *t*-Butylalkohol/Dimethylformamid umgesetzt. Als Cyclisierungsprodukt fiel ein Enon (30%) an, dessen Konstitution jedoch bezüglich der alternativen Strukturen **37** und **38** (s. Schema 3) nicht eindeutig abgeleitet

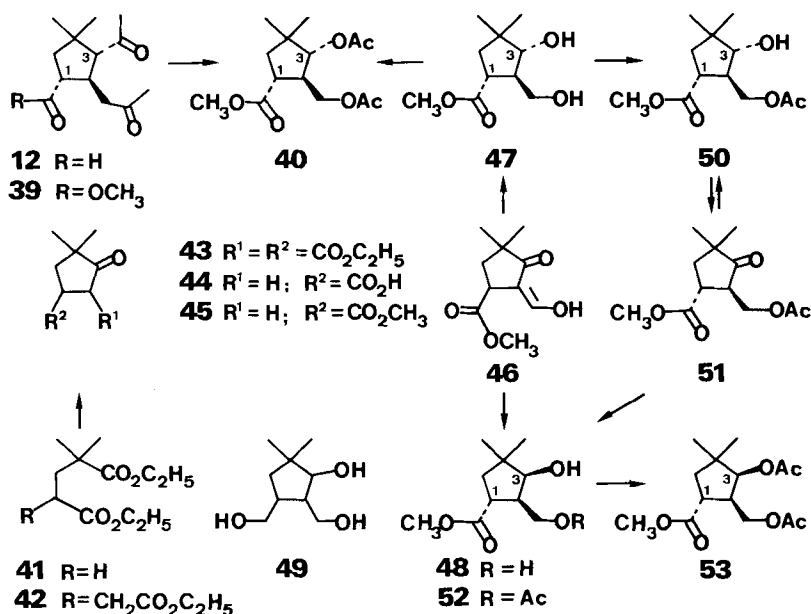
⁷) Die Linienfrequenzen sind aus den ^1H -breitband-entkoppelten Spektren bestimmt, die Multiplizität der Signale folgt aus den 'off-resonance'-entkoppelten Spektren.

werden konnte. In der Folge wurde die Struktur der leicht auskristallisierenden Verbindung **11** röntgenographisch ermittelt (s. Kap. 4). Die in den *Schemata* 2 und 3 angegebene Konfiguration der Produkte **10**, **34–36** und **37** (bzw. **38**) ergab sich eindeutig aus dem Vergleich der NMR.- und IR.-Spektren sowie der MS. mit denjenigen von **11**.

Das Olefin **36** zeigt für die Olefinwasserstoffatome im ^1H -NMR.-Spektrum (360 MHz) ein zum t entartetes $d \times d$ bei 5,57 ppm ($J_1 = 9,5$, $J_2 = 7$ Hz) und ein $d \times d \times d$ -artiges m ($J_1 = 9,5$, $J_2 = 5,7$, $J_3 = 2,5$ Hz) bei 5,99 ppm. Andererseits wird für das allylische Cyclopropylwasserstoffatom ein zum t entartetes $d \times d$ bei 2,44 ppm ($J_1 = 4,4$, $J_2 = 5,7$ Hz) und für das zur einen Acetylgruppe geminale H-Atom ein d bei 2,58 ppm ($J = 4,4$ Hz) beobachtet.

3.2. **Diketoaldehyd 12** (s. *Schema 2*). Der Aldehyd **12** wurde der Jones-Oxydation unterworfen und das Rohprodukt mit Diazomethan zum Ester **39** (Ausbeute bzgl. **12** 63%) umgesetzt⁸⁾ (s. *Schema 4*). Zum chemischen Beleg der mit den spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil) im Einklang stehenden Struktur **39** wurde der Diketoester mit Trifluorperessigsäure zum Diacetoxyester **40** (82%) oxydiert und die Struktur von **40** durch Synthese (s. *Schema 4*) wie folgt belegt.

Schema 4



8) In Vorversuchen war **39** durch Autooxydation von **12** und nachfolgender Umsetzung mit Diazomethan erhalten worden. Dies zeigt, dass unter den Bedingungen der Jones-Oxydation offenbar keine Änderung der Konfiguration auftritt; auch bei der Umwandlung **39** → **40** ist eine Epimerisierung an C(1) auszuschliessen (s. ¹H-NMR.-Kopplungen von **39** und **40** im exper. Teil).

In Abwandlung der Vorschrift [7] wurde unter Verwendung von Lithium-isopropylamid als Base der Diester **41** mit Bromessigsäure-äthylester alkyliert. Das in nur 18proz. Ausbeute anfallende Produkt **42** wurde unter Modifikation des Verfahrens [8] mit Natriumhydrid in Benzol zum Fünfring-Ketodiester **43** (67%) cyclisiert. Die Verseifung und Decarboxylierung von **43** lieferte die Ketosäure **44** [8] (93%), deren Umsetzung mit Diazomethan den Ketoester **45** (95%) ergab. Dieser wurde in Dimethoxyäthan mit Natriumhydrid und Ameisensäure-methylester in die Hydroxymethylidenverbindung **46** (86%) übergeführt. Die Reduktion von **46** mit NaBH₄ in Methanol lieferte den Dihydroxyester **47** (57%) neben dessen Epimer **48** (7%) und dem Triol **49** (9%). Schliesslich wurde aus der Reaktion von **47** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin der Diacetoxyester **40** (91%) erhalten⁹⁾.

Die Bestimmung der Konfiguration von **12** erfolgte durch Vergleich der ¹H-NMR.-Daten der aus **12** chemisch ableitbaren Verbindungen **39**, **40**, **47** und **50** mit denjenigen der Produkte **48**, **52** und **53** (vgl. Zuordnungen der NMR.-Daten im exper. Teil; s. auch Fussnote 8).

Die Substrate beider Reihen sind durch den Acetoxyoxoester **51** miteinander verknüpft. Diese Verbindung zeigt im ¹H-NMR.-Spektrum für die *trans*-ständigen H-Atome an C(1) und C(2) eine Kopplungskonstante von $J = 11$ Hz, so dass bei **12**, **39**, **40**, **47**, **48**, **50**, **52** und **53** für diese H-Atome ebenfalls die *trans*-Lage angenommen werden darf. Die Epimerenpaare **40** und **53**, **47** und **48** sowie **50** und **52** weisen zudem für die H-Atome an C(2) und C(3) (s. Schema 4) eine Kopplungskonstante von $J = 7-9$ Hz bzw. $J = ca. 4$ Hz auf, aus deren Grösse die im Schema 4 angegebene *trans*- bzw. *cis*-Anordnung abgeleitet wurde.

3.3. *Hydroxy(oxobutenyl)aldehyd 13* (s. Schema 2). Der NMR.-Analyse zufolge stellt das Produkt **13** eine sterisch einheitliche Verbindung dar, doch konnte deren Konfiguration nicht abgeleitet werden.

Dem Strukturvorschlag **13** entsprechend wird im UV.-Spektrum bei 221 nm die Absorptionsbande eines Enons ($\epsilon = 12970$) beobachtet. Das IR.-Spektrum weist für die Formyl- und die Enongruppe Carbonylschwingungsbanden bei 1720 und 1680 cm⁻¹ auf. Im ¹H-NMR.-Spektrum erscheinen die Enonwasserstoffatome als *AB*-System ($\nu_A = 5,92$, $\nu_B = 6,80$ ppm, $J = 16$ Hz), dessen *B*-Teil verdoppelt ist ($J = 10$ Hz). Weiterhin tritt für das Aldehyd-H-Atom ein *d* ($J = 2$ Hz) bei 9,70 ppm und für das allylische H-Atom ein *d* ($J = 10$ Hz) bei 1,96 ppm auf (bzgl. der übrigen analytischen Daten s. exper. Teil).

3.4. *Dihydrofurane 14–17* (s. Schema 2). Den ¹H-NMR.-Daten zufolge weisen diese Produkte gleiche Strukturmerkmale auf.

Die für **14–17** abgeleiteten, gemeinsamen Strukturelemente werden auch durch die ¹³C-NMR.-Daten⁷⁾ des gegenüber **14**, **16** und **17** präparativ leichter zugänglichen Dihydrofurans **15** belegt.

⁹⁾ Es wurde überprüft, dass keine baseninduzierte Epimerisierung in α -Stellung zur Estergruppe auftrat. So reagierte **47** auch ohne Zusatz von Pyridin in Essigsäureanhydrid zum Diacetoxyester **40** (7%). Der dabei als Hauptprodukt anfallende Acetoxyhydroxyester **50** (85%) wurde mittels Jones-Oxydation in den Acetoxyoxoester **51** (ca. 100%) übergeführt, welcher bei der NaBH₄-Reduktion in Methanol den Acetoxyhydroxyester **50** (73%) sowie sein Epimeres **52** (22%) ergab. Schliesslich wurden **52** wie auch der Dihydroxyester **48** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin in den Diacetoxyester **53** (90 bzw. 65%), das Epimere von **40**, übergeführt.

So erscheinen die geminalen Methylgruppen jeweils als *s* bei ca. 0,8 bzw. 1,0 ppm, die olefinische Methylgruppe als *d* ($J = 2$ Hz, Kopplung mit allylischem H-Atom) im Bereich von 1,67–1,76 ppm, das zum Äthersauerstoffatom geminale H-Atom als *d* im Gebiet von 4,24–4,47 ppm (**14**: $J = 11$ Hz; **15**: $J = 9,5$ Hz; **16** und **17**: $J = 8$ Hz) sowie im Falle von **14**–**16** die Acetylgruppe als *s* bei 1,94–1,96 ppm. Für die Isomeren **15** und **16** kann die Konfiguration in einfacher Weise aus dem Vergleich der Grösse der Kopplungskonstanten des als $d \times d \times qa$ auftretenden H–C(6) abgeleitet werden (**15**: $J_1 = J_2 = 9,5$, $J_3 = 2$ Hz; **16**: $J_1 = 8$, $J_2 = 3,5$, $J_3 = 2$ Hz). Dieser Befund zeigt, dass bei **15** die H-Atome an C(5), C(6) und C(7) eine *trans,trans*-Lage einnehmen, wogegen bei **16** die H-Atome an C(6) und C(7) zwar *trans*-ständig sind, das H-Atom an C(5) aber in *cis*-Lage zu H–C(6) vorliegt. Wird **14** mit Base umgesetzt, so tritt Epimerisierung zu **15** auf (vgl. exper. Teil). Die Ableitung der Konfiguration an C(6) und C(7) wird im Falle von **15** zudem durch den Nachweis des Auftretens eines positiven Nuklear-Overhauser-Effektes (s. exper. Teil) belegt¹⁰).

Ihnen zufolge weist das bicyclische Molekelgerüst von **15** zwei sp^3 -hybridisierte CH_2 -Gruppen (*t* bei 31,2 und 40,2 ppm), drei tertiäre sp^3 -Kohlenstoffatome (*d* bei 54,4, 75,7 und 87,9 ppm), ein quaternäres sp^3 -C-Atom (*s* bei 31,8 ppm) sowie zwei quaternäre sp^2 -Kohlenstoffatome (*s* bei 113,2 und 144,4 ppm) auf.

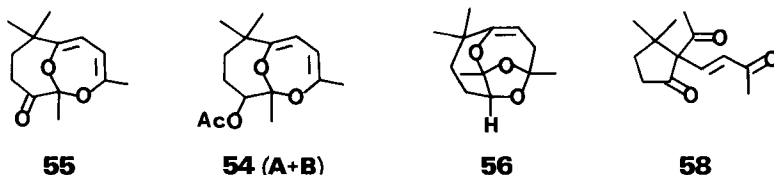
Erwartungsgemäss zeigen die Isomeren **14**–**16** im MS. gleiches Fragmentierungsverhalten, welches, wie auch dasjenige des Halbacetals **17**, der angenommenen Struktur entspricht (s. exper. Teil). Die für **16** abgeleitete Konfiguration stützt sich auch auf die Tatsache, dass dieses Produkt kein Acetal ausbildet, in den NMR.-Spektren aber teilweise Übereinstimmung mit **17** aufweist (s. exper. Teil).

3.5. Bicyclischer Alkohol 18 (s. Schema 2). Der Alkohol **18** wurde mit Essigsäureanhydrid in Pyridin zum Ester **54B** (84%) umgesetzt, welcher auch aus dem Keton **55** [6] mittels $LiAlH_4$ -Reduktion und Acetylierung gewonnen wurde¹¹) (s. Schema 5).

3.6. Allendiketon 19 und Cyclopropenverbindung 20 (s. Schema 2). Die Struktur der Produkte wurde anhand des Vergleichs der Spektren mit denjenigen der Verbindungen **2** [2a] und **3** [2a] bestimmt.

3.7. Fünfringverbindungen 21 und 22. Die Epimeren **21** und **22** wurden mittels Collins-Oxydation in ein identisches Fünfringketon, die Verbindung **58** [6], übergeführt (s. Schema 5).

Schema 5



¹⁰) Die Messung wurde an einem Varian XL-200 NMR.-Spektrometer durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. T. Wirthlin und Herrn Dr. R. Richartz, Varian AG, Zug, für ihre grosszügige Hilfe.

¹¹) Zur Reduktion von **55** vgl. auch [2b]; das Reduktionsprodukt erwies sich der 1H -NMR.-Analyse zufolge (60 MHz) als sterisch einheitlich, ergab aber bei der Behandlung mit Ac_2O /Pyridin neben **54A** das C(10)-Epimer **54B** (4%) sowie den tricyclischen Äther **56** (1,5%, s. Schema 5). Die spektralanalytischen Daten (bzgl. Zuordnung s. exper. Teil) legen die Struktur der Produkte bis auf die Konfiguration von **54A** und **54B** fest.

3.8. *Bicyclische Ätherverbindungen 23, 26 und 27* (s. Schema 2). Die Bestimmung der Struktur von **23** erfolgte aufgrund der Spektralanalyse.

Im Unterschied zu **23** konnte das labile Acetal **26** ($R=CH_3$ bzw. CD_3) nicht isoliert werden. Es wurde nur im Rohprodukt bzw. in der Photolyselösung 1H -NMR.-spektroskopisch nachgewiesen. Der Vergleich der 1H -NMR.-Daten (s. exper. Teil) mit denjenigen von **23** deutet eindeutig auf das Vorliegen der angenommenen Struktur **26** hin.

Das ^{13}C -NMR.-Spektrum⁷⁾ von **23** zeigt neben vier Methylgruppen zwei sekundäre aliphatische Kohlenstoffatome. Zudem erscheinen die C-Atome des Halbacetalsystems als *d* bei 76,0 ppm (C(1)) bzw. als *s* bei 92,4 ppm (C(3)), wogegen das mit der Acetylgruppe verknüpfte quaternäre Kohlenstoffatom als *s* bei 63,8 ppm auftritt. Schliesslich sei noch erwähnt, dass für die olefinischen C-Atome je ein *d* bei 127,1 und 132,9 ppm beobachtet wird (bzgl. der übrigen Spektraldaten s. exper. Teil).

Von den strukturbelegenden Daten des Äthers **27** (s. exper. Teil) seien hier nur einige 1H -NMR.-Daten aufgeführt.

So ist das Diensystem von **27** durch das *s* bei 4,16 ppm und durch die *d* bei 4,64 ppm ($J = 1,5$ Hz), 5,64 ppm ($J = 10,5$ Hz) und 5,92 ppm ($J = 10,5$ Hz) charakterisiert. Des weiteren wird für das zur Acetylgruppe *cis*-ständige, zum Äthersauerstoffatom geminale H-Atom bei 5,09 ppm ein $d \times d \times d$ ($J_1 = 9,5, J_2 = 6, J_3 = 1$ Hz) beobachtet.

3.9. *Furane 24 und 33* (s. Schemata 2 und 3). Die Strukturableitung ergab sich aus dem Vergleich der spektralanalytischen Daten mit denjenigen des Furans **57** [3].

3.10. *Cycloheptadienylverbindung 25* (s. Schema 2). Das UV.-Spektrum von **25** weist Absorptionsmaxima bei 214 (8590), 240 (4140) und 277 nm (6360) auf. Für den Strukturvorschlag **25** bestimmend sind vor allem die NMR.-Daten (s. exper. Teil), die hier nur teilweise aufgeführt werden.

Dem ^{13}C -NMR.-Spektrum⁷⁾ zufolge enthält **25** neben vier CH_3 -Gruppen zwei aliphatische CH_2 -Gruppen. Den tertiären olefinischen Kohlenstoffatomen können die *d* bei 124,3 und 149,6 ppm, den quaternären olefinischen C-Atomen die *s* bei 135,9 und 153,5 ppm zugeordnet werden. Für das quaternäre aliphatische C-Atom ist ein *s* bei 38,9 ppm anzutreffen. Schliesslich wird das Vorliegen von zwei konjugierten Ketocarbonylgruppen durch die *s* bei 198,2 und 203,2 ppm belegt.

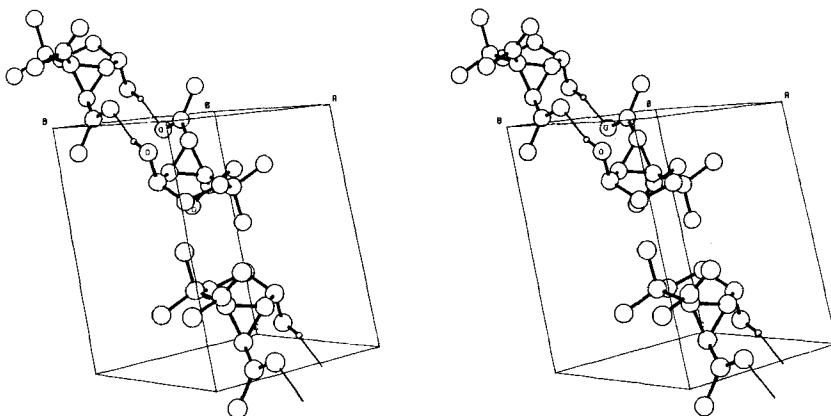
3.11. *Essigsäureester (E/Z)-28 und 29*. Die Konstitution dieser Produkte ergibt sich aus dem Vergleich der spektralanalytischen Daten von (*E*)-**28**, (*Z*)-**28** und **29** mit denjenigen der entsprechenden bekannten Verbindungen [3] gleicher Konstitution, die keine Acetoxysubstituenten tragen. Im Falle von (*E*)-**28** wurde die für C(1) und C(3) angenommene Konfiguration anhand eines Nuklear-Overhauser-Experimentes¹⁰⁾ (s. exper. Teil) belegt. Die Konfiguration von **29** hingegen wurde aus dessen Bildungsmechanismus (s. Kap. 2.3 und 5 sowie Fussnote 6) abgeleitet.

¹²⁾ Wir danken Herrn Prof. J. D. Dunitz für die Unterstützung dieser Messungen.

4. Röntgenstrukturanalyse von 11¹². – *Kristalldaten.* Triklin $P \bar{1}$; $a = 7,386(2)$, $b = 8,904(4)$, $c = 9,684(5)$ Å; $\alpha = 83,29(4)^\circ$, $\beta = 74,46(3)^\circ$, $\gamma = 82,29(3)^\circ$, $z = 2$.

Strukturanalyse. Die Intensitäten von 2135 unabhängigen Reflexen wurden auf einem CAD-4 Enraf-Nonius-Diffraktometer mit einem Graphit-Monochromator (MoK α -Strahlung; $\lambda = 0,71069$ Å; $2\theta \leq 50^\circ$, $\mu = 0,52$ cm $^{-1}$) gemessen. Davon wurden 1433 Reflexe der $I \geq 3\sigma(I)$ für die Verfeinerung verwendet. Die Struktur wurde durch «direkte Methoden» ermittelt [14] und das Ergebnis unter Minimisierung des Ausdrucks $\sum w(F_o - F_c)^2$ verfeinert [15] ($w = \sigma^{-2}(F_o) \exp. (r \cdot \sin^2(\theta)/\lambda^2, r = 10$ [16]). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden aus einer $F_o - F_c$ -Fouriersynthese erhalten und in die Verfeinerung eingeschlossen (C und O mit anisotropen, H mit isotropen thermischen Parametern). Die Konvergenz war bei $R = 0,052$ ($R_w = 0,072$) erreicht. Die verfeinerten Atomparameter sind in der *Tabelle 2* aufgeführt. Die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind in der *Tabelle 3* angegeben.

Im Kristall sind jeweils zwei enantiomere Molekeln über ein Symmetriezentrum durch Wasserstoffbrücken verbunden (s. *Figur 1*). Der intermolekulare Abstand



Figur 1. Stereographische Ansicht der Kristallpackung von **11**, gezeichnet mit PLUTO 78 [17]

zwischen O(2') der einen Ketogruppe und O(1') der Alkoholgruppe beträgt 2,90 Å ($O(2') \cdots H-O(1') = 2,01$ Å, $O(1')-H-O(1') = 0,91$ Å). Es bestehen keine weiteren intermolekulare Abstände von weniger als 3,2 Å. Die *Figur 2* zeigt eine Stereoansicht der Molekel.

Tabelle 2. *Kristallkoordinaten* ($\times 10^4$) und *Vibrationstensorkomponenten* ($\times 10^4$) für 11.

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben. Der Temperaturfaktor ergibt sich für die C- und O-Atome aus $T = \exp. (-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{12}hka^*b^* \dots))$ und für die H-Atome aus $T = \exp. (-8\pi^2 U \sin^2 \theta/\lambda^2)$.

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C(1)	617(5)	1711(4)	3190(4)	347(18)	378(17)	358(16)	-58(14)	-121(13)	2(13)
C(2)	1025(8)	172(5)	2611(6)	570(26)	369(21)	717(28)	-150(18)	-155(23)	-15(19)
C(1)	2050(4)	2847(4)	2639(3)	258(16)	310(16)	309(15)	6(12)	-83(12)	-34(12)
C(2)	3876(5)	2511(4)	3180(4)	293(17)	414(18)	362(16)	7(14)	-126(13)	14(13)
C(3)	4863(5)	3981(5)	2960(4)	347(18)	513(21)	425(20)	-86(16)	-194(16)	-27(16)
C(4)	3534(6)	5347(5)	3529(4)	522(22)	472(20)	410(19)	-132(18)	-180(17)	-114(15)
C(5)	2089(6)	5822(4)	2663(4)	392(18)	326(17)	441(19)	-22(15)	-109(15)	-109(15)
C(6)	1238(5)	4460(4)	2372(4)	288(17)	341(16)	336(16)	6(13)	-102(13)	-29(13)
C(7)	2257(5)	3574(4)	1094(3)	288(17)	320(16)	302(15)	-38(13)	-90(13)	-25(12)
C(8')	3356(7)	1963(6)	4775(4)	528(24)	599(26)	384(20)	-72(22)	-204(18)	-80(18)
C(9')	5269(6)	1292(5)	2350(5)	375(20)	431(21)	571(24)	45(16)	-151(18)	-61(17)
C(10')	1146(5)	3075(4)	192(4)	366(19)	310(15)	355(16)	-50(13)	-143(14)	7(12)
C(11')	2249(8)	2536(7)	-1228(5)	536(27)	722(30)	532(25)	-32(24)	-191(21)	-298(23)
O(1)	-841(4)	2029(4)	4094(3)	370(14)	582(16)	498(14)	-93(13)	15(12)	-12(12)
O(1')	3010(4)	6655(3)	1353(3)	492(15)	388(13)	539(15)	-148(12)	-212(13)	54(11)
O(2')	-564(4)	3122(4)	580(3)	399(16)	683(17)	424(13)	-149(13)	-165(11)	-53(12)

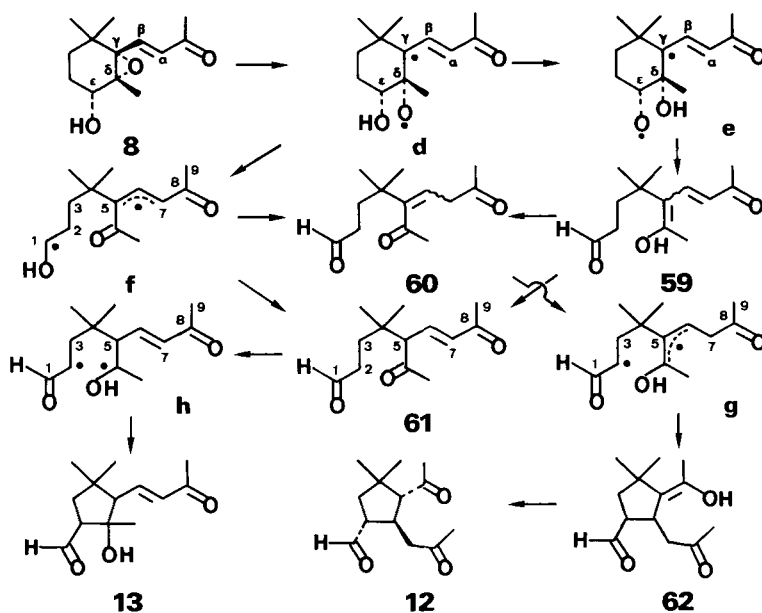
	x	y	z	U	x	y	z	U
H ₁ -C(1)	1995(79)	210(57)	1810(54)	578(126)	H ₁ -C(8')	4361(91)	1725(68)	5121(64)
H ₂ -C(1)	22(99)	-126(99)	2612(99)	1291(321)	H ₂ -C(8')	3035(73)	978(54)	4844(50)
H ₃ -C(1)	1622(89)	-613(65)	3272(62)	697(148)	H ₃ -C(8')	2441(64)	2735(47)	5301(45)
H ₁ -C(3')	5522(72)	4283(52)	1857(49)	510(111)	H ₁ -C(9')	4779(79)	322(58)	2609(55)
H ₂ -C(3')	5882(65)	3755(47)	3372(45)	424(100)	H ₂ -C(9')	6261(85)	1310(64)	2771(58)
H ₁ -C(4')	4143(84)	6305(61)	3520(56)	638(137)	H ₃ -C(9')	5660(67)	1584(48)	1374(46)
H ₂ -C(4')	2796(64)	5173(48)	4572(43)	431(102)	H ₁ -C(11')	3079(99)	1993(84)	-1097(77)
H-C(5')	1175(82)	6488(61)	3231(56)	621(132)	H ₂ -C(11')	2984(99)	3455(90)	-1939(84)
H-C(6')	-98(57)	4542(42)	2503(39)	311(82)	H ₃ -C(11')	1629(99)	2075(94)	-1719(88)
H-C(7')	3510(70)	3747(52)	603(47)	482(108)	H-O(1')	2126(90)	-3201(65)	858(61)

Tabelle 3. Bindungslängen und Bindungswinkel von **II**.
Standardabweichungen in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Stelle.

	Å		Å		Å
C(10')-C(11')	1,495(6)	C(10')-C(7')	1,487(5)	C(10')-O(2')	1,213(4)
C(1)-C(2)	1,504(6)	C(1)-O(1)	1,214(4)	C(1')-C(2')	1,555(5)
C(1')-C(7')	1,535(4)	C(2')-C(3')	1,547(5)	C(2')-C(8')	1,527(5)
C(3')-C(4')	1,514(5)	C(4')-C(5')	1,516(6)	C(5')-C(6')	1,525(5)
C(6')-C(7')	1,514(4)				1,441(4)
	Å		Å		Å
C(11')-C(10')-C(7')	116,2(3)	C(11')-C(10')-O(2')	122,0(4)	C(7')-C(10')-O(2')	121,8(3)
C(1')-C(1)-C(2)	119,1(3)	C(1')-C(1)-O(1)	120,7(3)	C(2)-C(1)-O(1)	120,2(3)
C(1)-C(1')-C(2')	115,8(3)	C(1)-C(1')-C(6')	115,3(3)	C(1)-C(1')-C(7')	117,3(3)
C(2')-C(1')-C(6')	120,1(3)	C(2')-C(1')-C(7')	117,0(2)	C(6')-C(1')-C(7')	59,8(2)
C(1')-C(2')-C(3')	109,4(3)	C(1')-C(2')-C(8')	109,3(3)	C(1')-C(2')-C(9')	111,4(3)
C(3')-C(2')-C(8')	109,6(3)	C(3')-C(2')-C(9')	108,2(3)	C(8')-C(2')-C(9')	108,9(3)
C(2')-C(3')-C(4')	113,2(3)	C(3')-C(4')-C(5')	111,6(3)	C(4')-C(5')-C(6')	111,7(3)
C(4')-C(5')-O(1')	107,5(3)	C(6')-C(5')-O(1')	112,0(3)	C(1')-C(6')-C(5')	122,8(3)
C(1')-C(6')-C(7')	61,2(2)	C(5')-C(6')-C(7')	119,4(3)	C(10')-C(7')-C(1')	119,3(3)
C(10')-C(7')-C(6')	119,2(3)	C(1')-C(7')-C(6')	59,0(2)		

darstellt. Ein zweiter Reaktionsweg zu **60** und **61** könnte sich über die Zwischenstufe **f**, einem Fragmentierungsprodukt des Diradikals **d** (Spaltung der C(δ),C(ϵ)-Bindung) ergeben, indem in **f** das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe an das C(7)- bzw. an das C(5)-Atom übertragen wird (s. *Schema 6*).

Schema 6



Reagiert das Enonchromophor von **60** photochemisch unter δ -H-Abstraktion, so entsteht eine Diradikalzwischenstufe **g**, die sich unter Bindungsschluss zwischen C(2) und C(6) (s. *Schema 6*) zur Enolform **62** des nachgewiesenen Photoproduktes **12** stabilisiert¹⁵).

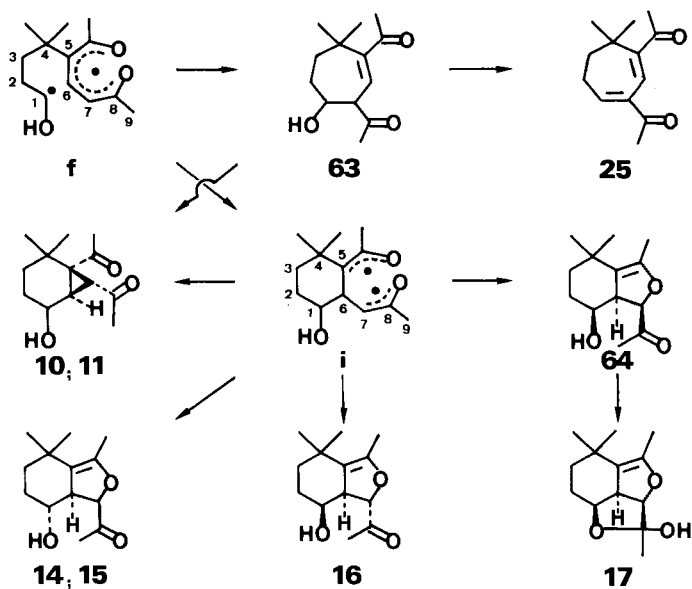
Andererseits kann erwartet werden, dass die homokonjugierte Ketogruppe des δ -Ketoenons **61** photochemisch unter Abstraktion des H-Atoms an C(2) zu einem Diradikal **h** reagiert, das unter Ringschluss den Aldehyd **13** ergibt¹⁶).

¹⁵) In Anbetracht der Tatsache, dass **12** und **13** in neutraler Reaktionslösung gebildet werden, ist die Möglichkeit einer baseninduzierten Cyclisierung (1,4-Addition) **60** $\rightarrow$ **62** bzw. einer Aldolkondensation **61** $\rightarrow$ **13** wenig wahrscheinlich.

¹⁶) Das Photoprodukt wurde nur in geringen Ausbeuten (s. *Tabelle 1*) erhalten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Photoreaktion **61** $\rightarrow$ **13** vermutlich von einer Vielzahl von Konkurrenzreaktionen begleitet ist (zur Photochemie von δ -Ketoenonen s. [9]).

Bei der Entstehung der Produkte **10**, **11**, **14–17** und **25** nimmt vermutlich die aus **d** folgende Diradikalzwischenstufe **f** (s. *Schemata 6* und *7*) eine zentrale Stellung ein. Tritt in **f** Bindungsschluss zwischen C(1) und C(7) auf (s. *Schema 7*), so fällt die Verbindung **63** an, aus der bei der Aufarbeitung des Photolysegemisches unter Dehydratisierung das Produkt **25** entstehen dürfte; das Isomer **63** konnte im Photolyse-Rohprodukt nicht nachgewiesen werden. Es enthält den Chromophor eines 1,5-Diketons, welches als Teilchromophore eine α,β -ungesättigte und eine β,γ -ungesättigte Carbonylgruppe aufweist. Da 1,5-Diketone dieses Typus hohe Photoreaktivität zeigen [9], ist auch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass **63** unter Oxa-di- π -Methanumlagerung zur Bildung der Cyclopropylisomeren **10** und **11** beiträgt (s. *Schema 7*).

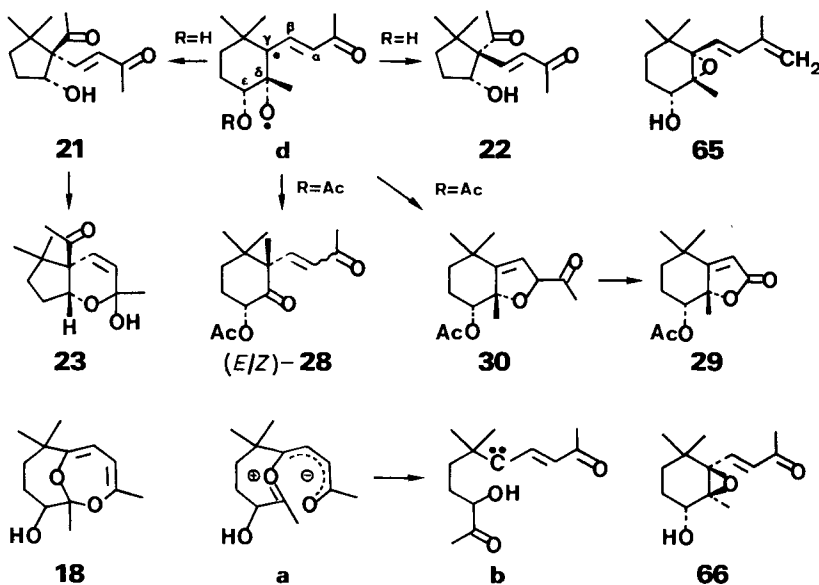
Schema 7



Es darf andererseits angenommen werden, dass das Diradikal **f** aber auch unter Ringschluss zwischen C(1) und C(6) zu einer Zwischenstufe **i** reagiert, welche durch Dreiringschluss zwischen C(5) und C(7) die Isomere **10** und **11** ergeben kann. Lagert sich jedoch in **i** das Sauerstoffatom des C(5)-Acetylradikals an C(7) an, so kommt es zur Bildung der diastereomeren Dihydrofuranerivate **14–16** wie auch von **64**¹⁴), das sich spontan zum Halbacetal **17** cyclisiert.

Einen zusätzlichen Hinweis für das Auftreten eines Photoprimärproduktes **d**¹⁷⁾ kann die Umwandlung von **8** zu den Ringverengungsprodukten **21** und **22** darstellen, falls diese als Produkte einer 1,2-Verschiebung des C(ϵ)-Atoms an das C(γ)-Atom in **d** (R = H) aufgefasst werden (s. *Schema 8*). Da diese Umwandlung nicht stereospezifisch verläuft, ist aber auch nicht auszuschliessen, dass **21** und **22** aus dem Diradikal **f** (s. *Schema 6* und *7*) durch Bindungsschluss zwischen C(1) und C(5) gebildet werden. Bei fortgesetzter Bestrahlung ($\lambda \geq 347$ nm) wandelt sich **21** quantitativ in **23** (vgl. Diskussion im Kap. 2.2) um, im Gegensatz zum Epimeren **22**, das in unspezifischer Weise umgesetzt wird.

Schema 8



Offensichtlich tritt auch bei der $^1n, \pi^*$ -Anregung des 4-Acetoxy-5,6-epoxy-5,6-dihydrojonons (**9**) eine Zwischenstufe **d** (R = Ac; s. *Schema 8*) auf. Im Unterschied zu den Photolysen von **8** werden aber nun keine Folgeprodukte eines zu **d** $\rightarrow$ **e** bzw. **d** $\rightarrow$ **f** analogen Prozesses erhalten. Das 1,3-Diradikal **d** (R = Ac) ergibt in bekannter Weise [3]¹⁸⁾ unter 1,2-Methylgruppenwanderung die Produkte **(E/Z)-28** und unter Anlagerung des Alkoxyradikals an das C(α)-Atom die Dihydrofuran-

¹⁷⁾ Die Multiplizität des die Spaltung **8** $\rightarrow$ **d** auslösenden Elektronenzustandes wurde noch nicht bestimmt. Unter anderem sollen diesbezüglich T_1 -Sensibilisierungsversuche mit der **8** entsprechenden Epoxyverbindung **65** (s. *Schema 8*) Aufschluss bringen (vgl. auch Diskussion in [8]).

¹⁸⁾ Im Falle der Umwandlung **(E)-9** $\rightarrow$ **(E/Z)-28** konnte für diesen Reaktionstypus erstmals Stereospezifität nachgewiesen werden.

verbindung **30**, welche bei der Aufarbeitung des Photolysegemisches quantitativ unter Autooxydation das Lacton **29** liefert⁶⁾.

Die Diskussion abschliessend sei noch auf die Tatsache verwiesen, dass das 4-Hydroxy-5,6-epoxy-5,6-dihydrojonon (**8**) unter selektiver $^1\pi, \pi^*$ -Anregung in Übereinstimmung mit dem in 4-Stellung nicht substituierten Epoxyjonon **1** (s. *Schema 1*) Photospaltung der C,C-Epoxydbindung (**8** $\rightarrow$ **a**) erfährt. Als Photoprodukt eines Ketonium-ylids **a** ($R=OH$) tritt auch hier eine Carbenzwischenstufe **b** ($R=OH$) (s. *Schemata 1* und *8*) auf, die das Allen **19** und das Cyclopropen **20** (s. *Schema 2*) ergibt.

Neben photochemischer Reaktion von **a** $\rightarrow$ **b** muss aber auch die Möglichkeit diskutiert werden, dass sich das Zwischenprodukt **a** zum Äther **18** cyclisiert (s. *Schema 8*). Wie kürzlich anhand der Photolysen eines zu **8** analogen, optisch aktiven 4-Keto-epoxyjonons gezeigt wurde [**2b**], kann die Bildung eines Äthers vom Typus **18** offenbar aber auch unter Cyclisierung des (Z)-konfigurierten γ, δ -Epoxyenons erfolgen.

Auf die eingangs gestellte Frage zurückkommend, ob sich ein Carbenzwischenprodukt **b** unter intramolekularer Insertion seiner Hydroxylgruppe stabilisieren lässt, muss festgestellt werden, dass dieser Prozess sich hier experimentell nicht nachweisen lässt. Statt dessen tritt ein ausgeprägter, von der Hydroxylgruppe induzierter Substituenteneffekt bei der Photospaltung der C(γ), O-Bindung auf. In der Folge wird eine Vielzahl in der Photochemie konjugierter γ, δ -Epoxyenone neuartiger Produkte erhalten, deren Bildung unter Bruch der vormaligen C(δ), C(ϵ)-Bindung von **8** verläuft¹⁹⁾.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Einer von uns, N.N., dankt den Herren Dr. K. Arima und Dr. K. Murayama, Sankyo Co. Ltd., Tokyo, für die grosszügige Förderung durch Gewährung einesurlaubes zur Weiterbildung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [10]. Die Produktausbeuten sind in % bzgl. umgesetztem Reaktant angegeben. Die Photolysen wurden durchwegs unter Argon ausgeführt.

1. Herstellung von (E)-9. – Zur Lösung von 3,80 g (16,9 mmol) (E)-**8** [6] in 25 ml Pyridin wurden bei 0° 12,5 ml Essigsäureanhydrid gegeben. Das Gemisch wurde 20 Std. bei RT. gerührt, in 200 ml Eiswasser gegossen und mit Essigester aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde aus Äther umkristallisiert, wobei 2,79 g (E)-**9** anfielen. Durch nochmalige Umkristallisation in Äther wurden aus der Mutterlauge 1,45 g (E)-**9** erhalten; Gesamtausbeute 4,24 g (94%) (3E,1'R*,5'R*,6'S*)-4-(5'-Acetoxy-2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on (E)-**9**, Smp. 107–108° (aus Äther). – UV. (0,264 mg in 10 ml): 227 (12510). – IR.: 3000w, 2960m, 2940m, 2910w S, 2870w, 1740s, 1700s, 1680m, 1630s, 1460m, 1450m, 1425m br., 1385m, 1370m, 1360m, 1290m, 1265m, 1240s, 1170m, 1150w, 1085w, 1065w, 1040m, 1030s, 990s, 935w, 900w, 895w, 850w, 835w, 705w. – ¹H-NMR.: 0,94, 1,08 (3 s, 2 s

¹⁹⁾ Im Anschluss an die hier vorgelegten Versuche, wurde das zu (E)-**8** epimere (E)-**66** (s. *Schema 8*) mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Benzol unter 80proz. Umsetzung bestrahlt. Das Produktbild der Photolyse entsprach demjenigen der Photolyse von (E)-**8**²⁰⁾.

²⁰⁾ Die Herstellung und Bestrahlung von (E)-**66** (s. exper. Teil, Kap. 3.12) verdanken wir Herrn Dr. K. Tsutsumi, der z. Z. in unserem Laboratorium die obige Versuchsreihe weiterführt.

überlagert bei 1,08, 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(6''); 1,01–1,80 (*m*, 2 H–C(3'), 2 H–C(4'')); 2,03, 2,16 (2 *s*, 3 H–C(1), CH₃COO); 4,97 (*m*, *t*-artig, H–C(5'')); 6,51 (*AB*-System, $\nu_A = 6,18$, $\nu_B = 6,82$, $J = 16$, H–C(3), H–C(4)). – MS.: 266 (1, M^+ , C₁₅H₂₂O₄), 251 (2), 224 (1), 223 (1), 191 (4), 181 (3), 163 (4), 149 (5), 135 (4), 123 (100), 43 (34).

C₁₅H₂₂O₄ (266,34) Ber. C 67,64 H 8,33% Gef. C 67,75 H 8,35%

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von (E)-8.* 2.1.1. *Mit Licht von $\lambda = 254$ nm* (Versuchsanordnung I [10], Lampe A [10]). Eine Lösung von 2,0 g (8,91 mmol) (*E*)-**8** in 300 ml CH₃CN wurde bis zu 87proz. Umsatz bestrahlt. Das Rohprodukt wurde an SiO₂ in Essigester/Hexan 1 : 10 bis 1 : 1, dann allein in Essigester, chromatographiert²¹). Es wurden 316 mg (18%) **24**, 11 mg (0,7%) **25**, 14 mg (0,8%) **13**, 66 mg (3,8%) **12**, 126 mg (7,2%) **21**, 90 mg (5,1%) **10**, 73 mg (4,2%) **11**, 16 mg 70proz. **18** [2b] (ca. 0,5%), 29 mg (1,7%) **20** und 29 mg (1,7%) **19** erhalten. (*IR**, *SS**, *6S**, *7S**)-(7-*Acetyl-5-hydroxy-2,2-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-1-yl*)methylketon (**10**): Smp. 73–74° (aus Äther/Pentan). – IR. 3620w, 3470m, 2950m, 2930m *s*, 2870m, 1700s, 1460m, 1420m, 1390m, 1365m, 1355m, 1320m, 1275m, 1245m, 1210m, 1170m, 1110m, 1095m, 1065m, 1030m, 1020m, 975m, 930w, 890w, 675w. – ¹H-NMR.: 1,08, 1,14 (2 *s*, 2 H₃C–C(2)); 1,0–1,9 (*m*, 2 H–C(3) und 2 H–C(4)); 1,91 (*d*, $J = 5,5$, H–C(7)); 2,10, 2,19 (2 *s*, 2 CH₃CO); 3,5 (br. *m*, HO–C(5)); 3,75 (*d* $\times$ *d*, $J_1 = 6$, $J_2 = 7$, H–C(5)); bei Zugabe von 2,2 mg Eu(dpm)₃: 2,08 (*d*, $J = 5,5$, H–C(7)); 2,63 (*d*, $J = 5,5$, H–C(6)). – ¹³C-NMR.: 25,9, 28,5, 31,5, 31,6 (4 *qa*, 4 CH₃); 27,8, 33,4 (2 *t*, 2 CH₂); 36,7, 37,2 (2 *d*, C(6), C(7) oder *vice versa*); 66,3 (*d*, C(5)); 31,1 (*s*, C(2)); 53,9 (*s*, C(1)); 206,4, 207,9 (2 *s*, 2 CO). – MS.: 224 (ca. 1, M^+ , C₁₃H₂₀O₃); Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von **11**, s. unten.

C₁₃H₂₀O₃ (224,30) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,54 H 9,05%

(*IR**, *5S**, *6S**, *7S**)-(7-*Acetyl-5-hydroxy-2,2-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-1-yl*)methylketon (**11**): Smp. 118–119° (aus Aceton). – IR. (CHCl₃): 3605m, 3460m br., 2960 *m*, 2900m *s*, 2940m, 2865m *s*, 1700s, 1460m, 1435m *s*, 1415m, 1390m, 1370m, 1360m, 1330m, 1275w *s*, 1250m br., 1170m, 1140w, 1095m, 1035m br., 990m, 895m. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,02, 1,20 (2 *s*, 2 H₃C–C(2)); 1,1–1,7 (*m*, 2 H–C(3) und 2 H–C(4)); 1,72 (*s*, $w_{1/2} = 3$, HO–C(5)); 2,13, 2,26 (2 *s*, 2 CH₃CO); 2,43 (*d*, $J = 5,5$, H–C(7)); 2,54 (*d* $\times$ *d* zum *t* entartet, $J_1 = J_2 = 5,5$, H–C(6)); 4,42 (*m*, H–C(5)). – ¹³C-NMR.: 26,0, 28,8, 31,5 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 31,5, 4 CH₃); 26,9, 32,9 (2 *t*, 2 CH₂); 34,1, 35,5 (2 *d*, C(6), C(7) oder *vice versa*); 61,7 (*d*, C(5)); 30,9 (*s*, C(2)); 54,4 (*s*, C(1)); 207,3 (2 *s*, überlagert, 2 CO). – MS.: 224 (2, M^+ , C₁₃H₂₀O₃), 209 (3), 206 (2), 191 (3), 181 (28), 164 (11), 163 (20), 149 (21), 123 (11), 121 (13), 109 (10), 108 (28), 95 (22), 83 (10), 81 (12), 55 (12), 43 (100).

C₁₃H₂₀O₃ (224,30) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,47 H 8,94%

(*IR**, *2S**, *3R**)-3-*Acetyl-4,4-dimethyl-2-(2'-oxopropyl)-1-cyclopentancarbaldehyd* (**12**): IR.: 3000w *s*, 2960m, 2930m, 2870w, 2810w, 2710w, 1725s, 1710s, 1460m, 1420m, 1405m, 1390m, 1370m, 1355m, 1290w, 1240m, 1160m. – ¹H-NMR.: 0,82, 1,22 (2 *s*, 2 H₃C–C(4)); 1,6–1,9 (*m*, 2 H–C(5)); 2,04, 2,07 (2 *s*, CH₃CO, 3 H–C(3')); 2,1–2,7 (*m*, H–C(1), 2 H–C(1'), H–C(3)); 2,7–3,2 (*m*, H–C(2)); 9,55 (*d*, $J = 3$, HCO–C(1)). – MS.: 225 (2), 224 (1, M^+ , C₁₃H₂₀O₃), 223 (1), 206 (19), 196 (9), 191 (10), 167 (9), 163 (11), 149 (12), 139 (17), 138 (10), 125 (15), 123 (11), 121 (15), 102 (15), 99 (56), 98 (15), 95 (40), 77 (10), 55 (10), 43 (100).

(*E*)-2-*Hydroxy-2,4,4-trimethyl-3-(3'-oxo-1'-butenyl)-1-cyclopentancarbaldehyd* (**13**): UV. (0,166 mg in 10 ml): 221 (12970). – IR.: 3610w, 3480m br., 3040w *s*, 2955s, 2925m, 2865m, 2820w, 2725w, 1720s, 1680s, 1620m, 1450m, 1420m, 1365s, 1250s, 1225m, 1165m br., 1140m br., 1105m br., 1065m br., 995m, 960m, 940m, 895m. – ¹H-NMR.: 1,03, 1,10 (2 *s*, 2 H₃C–C(4)); 1,29 (*s*, H₃C–C(2)); 1,1–2,3 (*m*, 2 H–C(5)); 1,96 (*d*, $J = 10$, H–C(3)); 2,19 (*s*, 3 H–C(4')); 2,60 (*d* $\times$ *d* $\times$ *d*, $J_1 = 10,5$, $J_2 = 9$, $J_3 = 2$, H–C(1)); ca. 3,00 (br. *m*, HO); 6,36 (*AB*-System, $\nu_A = 5,92$, $J_1 = 16$, $\nu_B = 6,80$, *B*-Teil verdoppelt, $J_2 = 10$, H–C(1'), H–C(2')); 9,70 (*d*, $J = 2$, HCO–C(1)). – MS.: 224 (2, M^+ , C₁₃H₂₀O₃), 223 (3), 206 (8), 191 (7), 181 (20), 164 (12), 163 (25), 150 (12), 149 (37), 139 (20), 125 (75), 123 (10), 121 (15), 111 (12), 109 (17), 108 (12), 107 (20), 99 (17), 98 (10), 95 (24), 83 (20), 81 (17), 69 (10), 57 (10), 55 (17), 43 (100).

²¹) 'Flash'-Chromatographie nach [11].

9-Hydroxy-6,6-dimethyl-3,4-undeca-dien-2,10-dion (19): IR.: 3490m, 2960m, 2930m, 2870m, 1945m, 1715s, 1685s, 1460m br., 1420m, 1390m, 1360m, 1230m, 1160m, 1100m, 885m. – ¹H-NMR.: 1,10 (2 s, 2 H₃C–C(6)); 1,1–2,2 (m, 2 H–C(8), 2 H–C(7)); 2,02 (2 s, überlagert, 3 H–C(1) und 3 H–C(11)); 3,24 (br. m, HO–C(9)); 3,9–4,1 (m, H–C(9)); 5,69, 5,83, (2 d, J = 6, H–C(3) und H–C(5)). – MS.: 224 (2, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 209 (7), 206 (2), 181 (14), 163 (10), 151 (10), 149 (10), 141 (21), 139 (12), 137 (12), 125 (14), 123 (21), 109 (14), 99 (12), 95 (14), 85 (19), 83 (14), 81 (17), 69 (24), 55 (17), 43 (100).

6-(3'-Acetyl-cyclo-1'-propen-1'-yl)-3-hydroxy-6-methylheptan-2-on (20): ca. (1 : 1)-Gemisch von Diastereomeren. – IR.: 3485m br., 3150w, 2960s, 2930m, 2865m, 1710s, 1450m, 1420m, 1385m, 1355s, 1285m br., 1240m br., 1180s, 1095s, 1030m, 970m, 945m. – ¹H-NMR.: 1,12, 1,16 (2 s, H₃C–C(6), 3 H–C(7)); 1,19–1,9 (m, 2 H–C(4) und 2 H–C(5)); 1,98, 2,02, 2,14, 2,16 (5 s, 3 H–C(1) und CH₃CO–C(3')); 2,34, 2,36 (2 d, J = 2,5, H–C(3')); 3,54 (m, HO–C(3)); 3,80–4,20 (m, H–C(3)); 6,23, 6,28 (2 d, J = 2,5, H–C(2')). – MS.: 224 (3, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 209 (4), 182 (12), 181 (100), 165 (6), 163 (6), 137 (12), 135 (10), 124 (10), 123 (58), 121 (10), 111 (10), 109 (20), 107 (20), 105 (10), 95 (22), 93 (16), 91 (16), 83 (12), 81 (14), 79 (17), 77 (13), 69 (13), 67 (12), 55 (17), 45 (14), 43 (100).

(3E,1'R*,5'R*)-4-(1'-Acetyl-5'-hydroxy-2',2'-dimethyl-1'-cyclopentyl)-3-buten-2-on (21): Sdp. 150–155°/0,05 Torr (unter teilweiser Zers.). – UV. (0,253 mg in 10 ml): 222 (7800). – IR.: 3600m, 3460m br., 2960s, 2930m, 2870m, 1705s S, 1700s, 1660s, 1615m, 1465m, 1425m, 1390m, 1370m S, 1355s, 1295m, 1255m, 1215m, 1175m, 1095m, 1050m, 990m. – ¹H-NMR.: 0,93, 1,14 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 1,2–2,3 (m, 2 H–C(3') und 2 H–C(4')); 2,14, 2,18 (2 s, CH₃CO, 3 H–C(1)); 3,30 (br. s, HO–C(5')); 4,75 (m, t-artig, H–C(5')); 6,32 (AB-System, ν_A = 5,92, ν_B = 6,72, J = 16, H–C(3) und H–C(4)). – MS.: 224 (noch sichtbar, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 206 (9), 191 (6), 182 (9), 181 (19), 167 (16), 164 (25), 163 (19), 149 (19), 145 (13), 137 (13), 125 (43), 121 (19), 108 (31), 43 (100).

(3-Acetyl-7,7-dimethyl-1,3-cycloheptadienyl)methylketon (25): Sdp. 145–150°/0,02 Torr; zeigt rasche Autoxydation. – UV. (0,351 mg in 10 ml): 213 (8590), 240 (4140), 277 (6360). – IR.: 3050w, 3000m, 2960m, 2920m, 2870m S, 1675s, 1635m, 1600w, 1480m, 1460m, 1445m, 1425m, 1370m, 1360m, 1350s, 1260s, 1220s, 1160w, 1120m, 1030w, 1020w, 975w, 950m, 915m, 910m, 870w, 690w, 670w, 640w, 605m. – ¹H-NMR.: 1,19 (2 s, 2 H₃C–C(7)); 1,67 (m, d × d-artig, 2 H–C(6)); 2,29, 2,30 (2 s, 2 CH₃CO); 2,54 (m, t × d-artig, 2 H–C(5)); 7,09 (s, w_{1/2} = 2, H–C(2)); 7,20 (t × d, J₁ = 5,5, J₂ = 1, H–C(4)). – ¹³C-NMR.: 25,8, 28,2, 29,7 (4 qa, 2 qa überlagert bei 28,2, 4 CH₃); 27,6 (t, C(6)); 40,2 (t, C(5)); 124,3, 149,6 (2 d, C(4), C(2)); 38,9 (s, C(7)); 135,9, 153,5 (2 s, C(3), C(1)); 198,2, 203,2 (2 s, 2 CO). – MS. 206 (12, M⁺, C₁₃H₁₈O₂), 191 (3), 164 (44), 163 (20), 149 (16), 121 (27), 105 (10), 91 (10), 77 (10), 43 (100).

3-Hydroxy-6-methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)-2-heptanon (24): Sdp. 90–95°/0,02 Torr (unter teilweiser Zers.). – IR.: 3490m, 3100w, 2965s, 2920m, 2865m, 1710s, 1650m, 1610m, 1560m, 1470m, 1450m, 1435m, 1385m, 1360s, 1310m, 1290m, 1220m, 1195m, 1170m, 1145m, 1120m, 1095s, 1020s, 860m, 840m. – ¹H-NMR. (60 MHz): 1,22 (2 s überlagert, H₃C–C(6) und 3 H–C(7)); 1,4–1,7 (m, 2 H–C(4), HO–C(3) und 2 H–C(5)); 2,03 (s, 3 H–C(1)); 2,23 (s, H₃C–C(5')); 3,84–4,05 (m, H–C(3)); 5,77 (2 s überlagert, H–C(3') und H–C(4')). – MS.: 224 (11, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 209 (1), 206 (1), 191 (1), 181 (2), 179 (5), 135 (6), 124 (10), 123 (100), 43 (17).

2.1.2. Mit Licht von λ ≥ 347 nm. 2.1.2.1. In Acetonitril. Die Lösung von 1,95 g (8,69 mmol) (**E**)-**8** in 250 ml CH₃CN wurde bis zu 78proz. Umsatz bestrahlt (Versuchsanordnung II [10], Lampe B [10], Filterlösung A [12]). Das Rohprodukt wurde an SiO₂ in Essigester/Hexan 2 : 1 chromatographisch aufgetrennt und die Fraktionen wurden jeweils nochmals an SiO₂ in Essigester/Hexan 1 : 2 chromatographiert. Es wurden 177 mg (11,8%) **24**, 17 mg (1,1%) **25**, 141 mg (9,4%) **12**, 59 mg (3,9%) **21**, 36 mg (2,4%) **10**, und 59 mg (3,9%) **11** erhalten; zudem fielen Spuren der Produkte **14**–**16** und **13** an, die ¹H-NMR.-spektroskopisch nachgewiesen wurden.

2.1.2.2. In Benzol. Unter den Bedingungen von 2.1.2.1 wurden 2,00 g (8,91 mmol) (**E**)-**8** in 250 ml Benzol bis zu 93proz. Umsatz bestrahlt. Das Rohprodukt wurde analog 2.1.2.1 aufgearbeitet und ergab 61 mg (3,3%) **24**, 30 mg (1,7%) **25**, 40 mg (2,1%) **14**, 120 mg (16,4%) **15**, 46 mg (2,5%) **16**, 8 mg (0,4%) **17**, 14 mg (0,8%) **13**, 216 mg ca. 70proz. **12** (ca. 8%), 45 mg (2,4%) **22**, 172 mg (9,2%) **21**, 92 mg (4,9%) **10**, 155 mg (8,3%) **11** und 44 mg (2,4%) **23**. (5R*,6R*,7R*)-(5-Hydroxy-2,2,9-trimethyl-8-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-7-yl)methylketon (**14**): IR. (Film): 3480m br., 2960m S, 2930s, 2865m, 1700s, 1455m, 1400m, 1380m, 1350m, 1330m, 1300w, 1280w, 1255m, 1215m, 1205m, 1180s, 1135m, 1095m, 1060s, 1040m, 1020m, 995m, 965m, 935w, 910w, 860w, 820w. – ¹H-NMR. (C₆D₆; Reinheit ca. 95%); 0,86, 1,00 (2 s, 2 H₃C–C(2)); 0,95–1,90 (m, 2 H–C(3) und 2 H–C(4)); 1,67 (d, J = 2, H₃C–C(9)); 1,94

(s, CH₃CO–C(7)); 3,21 (m, H–C(5) und H–C(6)); 3,42 (br. s, w_{1/2} = 4, HO–C(5)); 4,53 (d, J = 11, H–C(7)). – MS.: 224 (30, M⁺, C₁₃H₂₀O₃); Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von 15.

(5R*,6R*,7S*)-(5-Hydroxy-2,2,9-trimethyl-8-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-7-yl)methylketon (15): Sdp. 95–100°/0,025 Torr. – UV. (0,367 mg in 10 ml): 210 (6970). UV. (2,233 mg in 2 ml): 303 (42), Endabsorption bis 330. – IR. (Film): 3450m, 2960m, 2930s, 2870m, 1720s, 1690m, 1455m, 1415m, 1385m, 1360m, 1285m, 1215s, 1200m, 1180s, 1140m, 1090m, 1060s, 1015m, 990m, 970m, 935m, 920m, 860w, 825w, 790w, 760w. – ¹H-NMR. (C₆D₆): 0,84, 1,01 (2 s, 2 H₃C–C(2)); 0,9–1,9 (m, 2 H–C(3) und 2 H–C(4)); 1,68 (d, J = 2, H₃C–C(9)); 1,94 (s, CH₃CO–C(7)); 2,78 (d × d × qa, t × qa-artig, J₁ = J₂ = 9,5, J₃ = 2, H–C(6)); 2,35 (br. s, HO); 3,30 (d × d × d, t × d-artig, J₁ = J₂ = 9,5, J₃ = 4, H–C(5)); 4,24 (d, J = 9,5, H–C(7)). NOE-Experiment¹⁰) (200 MHz, CD₃CN): 1,04, 1,23 (2 s, 2 H₃C–C(2)); 1,2–1,9 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4)); 1,86 (d, J = 2, H₃C–C(9)); 2,18 (s, CH₃CO); 2,75 (m, H–C(6)); 3,19–3,38 (m, H–C(5), HO); 4,52 (d, J = 7, H–C(7)); Einstrahlung bei 3,28 ppm vereinfacht das m bei 2,75 ppm. Wird bei 2,75 ppm eingestrahlt, so geht das d bei 4,52 ppm in ein s über, das m bei 3,19–3,38 ppm wird vereinfacht. Bei der Sättigung der Resonanz des m bei 3,19–3,38 ppm (Einstrahlung bei 3,14 ppm) zeigt das NOE-Differenzspektrum für das Signal bei 4,52 ppm zu 11,1% positiven NOE-Effekt. – ¹³C-NMR. (C₆D₆): 13,2, 25,9, 29,2 (4 qa, 2 qa überlagert bei 25,9, 4 CH₃); 31,2, 40,2 (2 t, 2 CH₂); 54,4 (d, C(6)); 75,7, 87,9 (2 d, C(5), C(7), oder vice versa); 31,8 (s, C(2)); 113,2 (s, C(1)); 144,4 (s, C(9)); 210,4 (s, CO). – MS.: 224 (9, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 209 (9), 206 (18), 191 (10), 181 (10), 164 (11), 82 (100), 149 (12), 123 (11), 121 (10), 107 (10), 95 (10), 81 (29), 55 (11), 43 (52).

C₁₃H₂₀O₃ (224,30) Ber. C 69,91 H 8,99% Gef. C 69,18 H 9,14%

(5R*,6S*,7R*)-(5-Hydroxy-2,2,9-trimethyl-8-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-7-yl)methylketon (16): Sdp. 105–110°/0,03 Torr. – IR. (Film): 3460m br., 2960m s, 2930s, 2870m, 1710s, 1450m br., 1415m, 1385m, 1355m, 1205s, 1165m, 1150m, 1095m, 1065m, 1045m, 1020m, 995m s, 965m, 920m, 885m, 855w, 830w, 800m, 760w. – ¹H-NMR. (C₆D₆): 0,83, 1,04 (2 s, 2 H₃C–C(2)); 0,8–1,70 (m, 2 H–C(3), 2 H–C(4), HO–C(5)); 1,73 (d, J = 2, H₃C–C(9)); 1,96 (s, CH₃CO–C(7)); 3,03 (d × d × qa, J₁ = 8, J₂ = 3,5, J₃ = 2, H–C(6)); 3,67 (m, H–C(5)); 4,72 (d, J = 8, H–C(7)). – MS.: 224 (20, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von 15.

C₁₃H₂₀O₃ (224,30) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,13 H 9,22%

(1R*,4S*,11R*)-3,6,8,8-Tetramethyl-2,5-dioxatricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undec-6-en-3-ol (17): Smp. 109–111° (aus Hexan). – IR. (KBr.): 3340s br., 3030w, 3000m, 2990m, 2975s, 2965s, 2940s, 2920s, 2870m, 1690m, 1475m, 1465m, 1455m, 1440m, 1435m, 1400m s, 1390m, 1380s, 1370m, 1365m, 1350m, 1330m, 1275m, 1270m, 1250m, 1230m, 1220s, 1210m s, 1160m, 1155m, 1140m, 1120s, 1080s, 1030s, 1010m, 995m, 985m, 965m, 930s, 910m, 890w, 880w, 870m, 855m, 800m, 780w, 750w, 690m br. – ¹H-NMR. (C₆D₆; Reinheit ca. 95%): 0,84, 1,07 (2 s, 2 H₃C–C(8)); 0,8–2,0 (m, 2 H–C(9) und 2 H–C(10)); 1,48 (s, H₃C–C(3)); 1,76 (d, J = 2, H₃C–C(6)); 2,19 (s, HO); 3,18 (d × d × qa, J₁ = 8, J₂ = 4,5, J₃ = 2, H–C(11)); 4,27 (m, H–C(1)); 4,64 (d, J = 8, H–C(4)). – MS.: 224 (40, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), 209 (48), 206 (5), 191 (10), 181 (8), 167 (10), 165 (10), 164 (40), 163 (12), 148 (20), 149 (100), 125 (10), 123 (18), 121 (12), 107 (15), 105 (15), 95 (12), 81 (10), 79 (10), 43 (53).

C₁₃H₂₀O₃ (224,30) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,67 H 9,01%

(2E,1'R*,5'S*)-4-(1'-Acetyl-5'-hydroxy-2',2'-dimethyl-1'-cyclopentyl)-3-but-en-2-on (22): UV. (0,275 mg in 10 ml): 235 (7980). – IR.: 3570m, 3460m br., 2960s, 2940s s, 2910m s, 2875m, 1695s, 1685s s, 1620s, 1460m, 1415m, 1390m, 1370m s, 1355m, 1290m, 1255m, 1230m, 1180m, 1145m, 1090m, 1030m, 1000m, 985m. – ¹H-NMR.: 0,88, 1,10 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 0,95–2,30 (m, 2 H–C(3') und 2 H–C(4')); 2,06, 2,20 (2 s, CH₃CO, 3 H–C(1)); 2,48 (br. m, HO); 3,35 (br. m, H–C(5')); 5,74 (AB-System, v_A = 5,47, v_B = 6,02, J = 16, H–C(3) und H–C(4)). – MS.: 224 (noch sichtbar, M⁺, C₁₃H₂₀O₃); Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von 21.

(1R*,6R*)-(3-Hydroxy-3,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[4.3.0]non-4-en-6-yl)methylketon (23): Smp. 127–129° (aus Äther). – IR. (KBr.): 3410s, 3040w, 2990m, 2980m, 2970m, 2960m, 2940m, 2870m, 1680s, 1650m, 1470m, 1450m, 1435m, 1420m, 1410m, 1395m, 1380m, 1370m, 1360s, 1350s, 1340m, 1320m, 1310m, 1295w, 1260m, 1240m, 1230m, 1210m, 1150s, 1120s, 1100m, 1075s, 1050m, 1025m, 1000w, 985w, 955m, 920m, 910m, 890m, 860m, 835w, 765m, 715m. – ¹H-NMR. (C₆D₆): 0,80, 0,93 (2 s, 2 H₃C–C(7)); 1,05–2,1 (m, 2 H–C(8) und H–C(9)); 1,24 (s, H₃C–C(3)); 1,61 (s, HO); 1,80 (s, CH₃CO); 2,30–2,55 (m, H–C(9)); 4,76 (m, d-artig, H–C(1)); 5,64 (AB-System, v_A = 5,59, v_B = 5,69,

$J = 11$, H–C(4) und H–C(5)). – ^{13}C -NMR. (CD_3CN): 25,6, 27,1, 28,8, 31,8 (4 *qa*, 4 CH_3); 31,6, 39,2 (2 *t*, C(8), C(9)); 76,0 (*d*, C(1)); 127,1, 132,9 (2 *d*, C(4), C(5)); 45,9 (*s*, C(7)); 63,8 (*s*, C(6)); 92,4 (*s*, C(3)); 211,4 (*s*, CO). – MS.: 206 (26, M^+ –18), 191 (5), 188 (5), 178 (4), 163 (33), 150 (16), 138 (14), 137 (100), 136 (18), 121 (12), 108 (19), 107 (60), 95 (16), 91 (14), 77 (18), 65 (12), 55 (11), 43 (70).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,30) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,47 H 9,06%

2.1.2.3. In *Methanol*. Die Lösung von 1,95 g (8,71 mmol) (*E*)-**8** in 250 ml CH_3OH wurde unter Zusatz von Na_2CO_3 analog zu 2.1.2.1 bestrahlt (Reaktantumsatz 91%), und das Rohprodukt wie bei 2.1.1 aufgearbeitet. Es wurden 115 mg (7,0%) **25**, 222 mg (12,4%) Gemisch von **14**–**16** (8,3%) und **23** (4%; laut ^1H -NMR.-Analyse), 26 mg (1,5%) **22**, 202 mg (11,3%) **21**, 65 mg (3,6%) **10**, 182 mg (10,2%) **11** und 216 mg (11,4%) **26** erhalten; daneben wurden Spuren von **12** ^1H -NMR.-spektroskopisch nachgewiesen.

2.2. Photolyse von (*E*)-**9** mit Licht von $\lambda \geq 347\text{ nm}$ (Versuchsanordnung II [10], Lampe B [10], Filterlösung A [12]). Die Lösung von 2,37 g (8,92 mmol) (*E*)-**9** in 250 ml CH_3CN wurde bis zu 71proz. Reaktantumsatz bestrahlt. Das Rohprodukt wurde an SiO_2 in Essigester/Hexan 1 : 5 bis 1 : 1, dann allein in Essigester, chromatographiert²¹). Es wurden 180 mg (10,6%) **33**, 358 mg (21%) (*E*)-**28**, 238 mg (14%) (*Z*)-**28** und 72 mg (4,7%) **29** erhalten. Essigsäure-*[1-acetyl-4-methyl-4-(5'-methyl-2'-furyl)pentyl]ester* (**33**): Sdp. 95–100°/0,01 Torr. – IR.: 3100w, 2965m, 2925m, 2870m, 1745s, 1735s, 1655w, 1615w, 1560w, 1450m, 1435m, 1370m, 1360m S, 1230s, 1170m, 1120m, 1080m S, 1050m, 1020m, 960m, 940m, 890w. – ^1H -NMR.: 1,20 (2 *s* überlagert, H_3C –C(4) und 3 H–C(5)); 1,40–1,62 (*m*, 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 1,98 (*s*, CH_3CO –C(1)); 2,05 (*s*, CH_3CO –O); 2,22 (*s*, H_3C –C(5')); 4,64–4,79 (*m*, H–C(1)); 5,72 (2 *s* überlagert, H–C(3') und H–C(4')). – MS.: 266 (19, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$), 251 (3), 224 (1), 206 (1), 191 (3), 173 (1), 163 (7), 135 (7), 124 (16), 123 (100), 43 (32).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (266,34) Ber. C 67,64 H 8,33% Gef. C 67,52 H 8,43%

(*E*)-Essigsäure-*[3,4,4-trimethyl-2-oxo-3-(3'-oxo-1'-butenyl)-1-cyclohexyl]ester* ((*E*)-**28**): Smp. 88–89° (aus Äther/Hexan). – UV. (0,206 mg in 10 ml): 213 (14350). UV. (5,178 mg in 5 ml): 302 (66); Endabsorption bis 400. – IR.: 3060w, 2965m, 2940m S, 2880w, 1750s, 1730s, 1705m, 1680s, 1630m, 1465m, 1450w, 1430w, 1395m, 1380m, 1365m, 1325w, 1300m, 1250m, 1230s, 1180m, 1160m, 1130w, 1090m, 1070w, 1020m, 990m, 975w, 920w, 895w. – ^1H -NMR.: 0,92 (2 *s*, überlagert, 2 H_3C –C(4)); 1,38 (*s*, H_3C –C(3)); 1,30–2,35 (*m*, 2 H–C(5), 2 H–C(6)); 2,06 (*s*, CH_3COO); 2,21 (*s*, 3 H–C(4')); 5,34 ($d \times d$, $J_1 = 12$, $J_2 = 7$, H–C(1)); 6,48 (*AB*-System, $\nu_A = 5,90$, $\nu_B = 7,06$, $J = 17$, H–C(1'), H–C(2')). NOE-Experiment¹⁰) (200 MHz; CDCl_3): 0,86, 0,90 (2 *s*, 2 H_3C –C(4)); *ca.* 0,9–2,2 (*m*, 2 H–C(5), 2 H–C(6')); 1,35 (*s*, H_3C –C(3)); 2,11, 2,26 (2 *s*, 3 H–C(4')), CH_3COO oder *vice versa*); 5,45 (*m*, $d \times d$ -artig, $J_1 = 12$, $J_2 = 6$, H–C(1)); 6,57 (*AB*-System, $\nu_A = 5,98$, $\nu_B = 7,16$, $J = 16$, H–C(1'), H–C(2')). Wird die Resonanz bei 1,35 ppm (Einstrahlen bei 1,2 ppm) gesättigt, so zeigt das NOE-Differenzspektrum für das *m* bei 5,45 ppm 17,2proz. positiven NOE-Effekt und für den *A*-Teil ($\nu_A = 5,98$ ppm) des *AB*-Systems 18proz. positiven NOE-Effekt. – MS.: 266 (5, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$), 224 (16), 223 (8), 206 (8), 196 (58), 181 (8), 178 (8), 167 (11), 163 (16), 139 (100), 125 (63), 109 (16), 97 (32), 95 (21), 57 (16), 55 (16), 43 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (266,34) Ber. C 67,64 H 8,33% Gef. C 67,72 H 8,30%

(*Z*)-Essigsäure-*[3,4,4-trimethyl-2-oxo-3-(3'-oxo-1'-butenyl)-1-cyclohexyl]ester* ((*Z*)-**28**): Sdp. 140–150°/0,02 Torr, Smp. 85–86° (aus der Schmelze). – UV. (0,247 mg in 10 ml): 221 (7300). UV. (5,7 mg in 5 ml): Endabsorption bis 400. – IR.: 3030w, 2960m, 2930m S, 2880w, 1750s, 1730s, 1705s, 1680m, 1630w, 1465m, 1425w br., 1395w, 1380m, 1365m S, 1355m, 1325w, 1300w, 1235s, 1175m, 1120m, 1090m, 1070w, 1020m, 975m, 945w. – ^1H -NMR.: 0,86, 1,05 (2 *s*, 2 H_3C –C(4)); 1,25–2,20 (*m*, 2 H–C(5), 2 H–C(6)); 1,53 (*s*, H_3C –C(3)); 2,06 (*s*, CH_3COO); 2,14 (*s*, 3 H–C(4')); 5,43 ($d \times d$, $J_1 = 12$, $J_2 = 7$, H–C(1)); 5,94 (*AB*-System, $\nu_A = 5,73$, $\nu_B = 6,14$, $J = 13,5$, H–C(1'), H–C(2')). – MS.: 266 (5, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$); Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von (*E*)-**28**.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (266,34) Ber. C 67,64 H 8,33% Gef. C 67,49 H 8,40%

Essigsäure-*[2,2,6-trimethyl-8-oxo-7-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-5-yl]ester* (**29**): Smp. 108–109° (aus Äther). – IR.: 3010w, 2990w S, 2965m, 2945m, 2915w S, 2875w, 1760s, 1750s S, 1635m, 1465m, 1455m, 1390m, 1375m, 1360m, 1335w, 1250m, 1230s, 1215m, 1165m, 1155m, 1140m, 1115w, 1060m,

1050m, 1025m, 990m, 965m, 945w, 930m, 885m, 865m. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,24, 1,30 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2)$); 1,45–2,05 (m, 2 CH_2), 1,58 (s, $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 1,93 (s, CH_3COO); 5,16 ($d \times d$, t -artig, $J = 3$, $\text{H-C}(5)$); 5,62 (s, $\text{H-C}(9)$). – MS.: 238 (15, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$), 197 (13), 196 (82), 179 (18), 178 (95), 168 (13), 163 (28), 153 (10), 152 (10), 141 (15), 140 (100), 139 (67), 135 (13), 112 (18), 67 (10), 43 (64).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238,29) Ber. C 65,53 H 7,61% Gef. C 65,53 H 7,59%

2.3. Photolysen von **21** mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$ (Versuchsanordnung V [10], Filterlösung A [12]).
2.3.1. In CD_3OD . Eine Lösung von 20 mg (0,089 mmol) **21** in 0,5 ml CD_3OD wurde unter $^1\text{H-NMR.}$ -Kontrolle bestrahlt. Zu Beginn zeigte die Lösung von **21** folgendes $^1\text{H-NMR.}$ (60 MHz)²²): 0,98, 1,16 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$); 1,0–2,1 (m, 2 $\text{H-C}(3')$), 2 $\text{H-C}(4')$); 2,28, 2,32 (2 s, 3 $\text{H-C}(1)$, CH_3CO); 4,70 (s, HO); 4,91 (m, t -artig, $\text{H-C}(5')$); 6,46 (AB-System, $\nu_A = 5,97$, $\nu_B = 6,94$, $J = 16$, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$). Nach 70 Min. Bestrahlung waren diese Signale vollständig durch diejenigen von **26** ($\text{R} = \text{CD}_3$) ersetzt; $^1\text{H-NMR.}$ (60 MHz): 1,03 (2 s überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(7)$); 1,03–2,60 (m, 2 $\text{H-C}(8)$, 2 $\text{H-C}(9)$); 1,36 (s, $\text{H}_3\text{C-C}(3)$); 2,23 (s, CH_3CO); 4,36 (m, $\text{H-C}(1)$); 6,08 (AB-System, $\nu_A = 5,93$, $\nu_B = 6,22$, $J = 10$, $\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(5)$). Bei fortgesetzter Photolyse trat keine Veränderung des Reaktionsgutes auf. Die Lösung wurde mit Methanol verdünnt, eingedampft und der Rückstand in 0,5 ml CCl_4 aufgenommen. Der $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse zufolge hatte sich **26** ($\text{R} = \text{CD}_3$) teilweise zersetzt. Die Chromatographie an SiO_2 oder Al_2O_3 führte zur Umwandlung in **27**.

2.3.2. In Benzol- d_6 . Die Lösung von 20 mg (0,089 mmol) **21** in 0,5 ml C_6D_6 wurde unter den Bedingungen von 2.3.1 unter völligem Reaktantumsatz bestrahlt. Der $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse zufolge enthielt die Photolyselösung ausschliesslich **23**.

2.3.3. In Benzol. Die Lösung von 113 mg (0,50 mmol) **21** in 5 ml Benzol wurde bis zu 87proz. Umsatz bestrahlt (Versuchsanordnung III [10], Lampe B [10], Filterlösung A [12]). Das Rohprodukt wurde an SiO_2 in Essigester/Hexan 1 : 10 bis 1 : 1 chromatographiert²¹). Es wurden 35 mg (35,7%) **23** und 15 mg (16,6%) ($1R^*,6R^*$)-(7,7-Dimethyl-3-methyliden-2-oxabicyclo[4.3.0]non-4-en-6-yl)methylketon (**27**) erhalten, Smp. 88–89° (aus Petroläther). – UV. (0,255 mg in 10 ml): 234 S (10110), 241 S (10600), 256 (11240). UV. (2,10 mg in 10 ml): 305 S (102), 315 S (70), Endabsorption bis 340 nm. – IR.: 3050w, 2960m, 2940m S, 2910w S, 2870m, 1700s, 1640m, 1580m, 1465m, 1420m, 1400m, 1385m, 1365m, 1350m, 1285m, 1270m, 1200m, 1165m, 1130m, 1090m, 1075m, 1040w, 970w, 930w, 900w, 830m. – $^1\text{H-NMR.}$ (C_6D_6): 0,68, 0,99 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(7)$); 0,9–2,1 (m, 2 $\text{H-C}(8)$ und 2 $\text{H-C}(9)$); 1,84 (s, CH_3CO); 4,16 (s) und 4,64 (d , $J = 1,5$, $\text{H}_2\text{C=C}(3)$); 5,09 ($d \times d \times d$, $J_1 = 9,5$, $J_2 = 6$, $J_3 = 1,5$, $\text{H-C}(1)$); 5,64 (d mit Feinstruktur, $J = 10,5$) und 5,92 (d , $J = 10,5$) ($\text{H-C}(4)$, $\text{H-C}(5)$). – MS.: 206 (20, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$), Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von **23**.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206,29) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,42 H 8,75%

2.4. Photolyse von **22** mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$. Die Lösung von 16 mg (0,07 mmol) **22** in 0,5 ml C_6D_6 wurde analog zu 2.3.2 bestrahlt. Bei völligem Umsatz von **22** wurde nur Polymerenbildung ($^1\text{H-NMR.}$ -Analyse) beobachtet.

3. Weitere Versuche. – 3.1. Oxydation von **10** und **11**. Zur Vorlage von 100 mg (0,446 mmol) **10** in 3 ml CH_2Cl_2 wurden bei RT. 7 ml einer Lösung aus 1,00 g (10 mmol) CrO_3 und 1,62 ml (1,58 g; 20 mmol) Pyridin in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Das Reaktionsgut wurde 10 Min. gerührt und in Essigester aufgearbeitet, wobei das Pyridin mit wässriger Kupfersulfatlösung ausgewaschen wurde. Es fielen 85 mg (86%) kristallines **34** an. Die Umkristallisation aus Äther ergab 65 mg (66%) **34**. – In gleicher Weise wurden 14 mg (0,062 mmol) **11** in ($1R^*,6R^*,7R$)-6,7-Diacetyl-5,5-dimethylbicyclo[4.1.0]heptan-2-on (**34**) übergeführt, Smp. 97–98° (aus Äther). – IR.: 2960m, 2930m, 2910m, 2880m, 1705s, 1470m, 1460m, 1415m, 1390m, 1370s, 1355s, 1340m, 1320m, 1275m, 1255m, 1235m, 1208m S, 1195s, 1170s, 1125w S, 1090m, 1020m, 990m, 965m, 940w, 920w, 890w, 870w, 680w. – $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3): 1,16, 1,24 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(5)$); 1,3–1,9 (m, 2 $\text{H-C}(4)$); 2,19, 2,26 (2 s, 2 CH_3CO); 2,2–2,4 (m überlagert durch s bei 2,19, 2,26, 2 $\text{H-C}(3)$); 2,82 (2 s, $\text{H-C}(1)$ und $\text{H-C}(7)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 24,7, 27,8, 31,4, 31,6 (4 q , 4 CH_3); 33,0, 33,4 (2 t , 2 CH_2); 36,0, 39,6 (2 d , C(1), C(7) oder *vice versa*);

²²) Die δ -Werte sind auf die Lage des Lösungsmittelsignals von CD_3OD ($\text{CH}_3\text{D}_3\text{-}_x\text{OD}$) bezogen, die in einer zweiten Probe anhand des internen Standards Tetramethylsilan geeicht wurde.

31,4 (s, überlagert durch *qa*, C(5)); 54,1 (s, C(6)); 202,6, 203,7, 204,1 (3 s, 3 CO). – MS.: 222 (5, M^+ , $C_{13}H_{18}O_3$), 207 (7), 180 (37), 179 (49), 165 (37), 152 (12), 137 (27), 123 (32), 122 (12), 109 (27), 95 (17), 55 (12), 43 (100).

$C_{13}H_{18}O_3$ (222,28) Ber. C 70,24 H 8,16% Gef. C 70,29 H 8,17%

3.2. *Überführung von 11 in 35 und 36.* Zur Lösung von 23,7 mg (0,106 mmol) **11** in 0,5 ml Essigsäure wurden 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgut wurde 24 Std. bei RT. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte in Essigester und ergab 28 mg ca. 95proz. ($1R^*$, $2S^*$, $6S^*$, $7R^*$)-Essigsäure-(6,7-diacetyl-5,5-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-2-yl)ester (**35**), der mittels Chromatographie an SiO_2 in Essigester/Hexan 1:2 gereinigt wurde. – IR.: 2960m, 2940m S, 2875w, 1745s, 1710s, 1705s, 1460m, 1440m, 1420m, 1390m, 1370s, 1360s, 1330m, 1280m, 1245s, 1230s, 1205m, 1175s, 1150w S, 1100m, 1060w, 1030m, 1020m, 985w, 945w, 860w. – 1H -NMR.: 1,01, 1,18 (2 s, 2 $H_3C-C(5)$); 0,95–1,80 (m, 2 $H-C(4)$); 1,96, 2,07, 2,14 (3 s, 2 CH_3CO , CH_3COO); 2,17 (d, teilweise verdeckt durch s bei 2,14, $J = 5,5$, $H-C(7)$); 2,53 ($d \times d$, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 5,5$, $H-C(1)$); 5,23 (m, $H-C(2)$). – MS.: 266 (8, M^+ , $C_{15}H_{22}O_4$), 251 (2), 223 (2), 206 (11), 163 (27), 149 (15), 121 (15), 43 (100).

In die Lösung von 48 mg (0,18 mg) **35** (erhalten aus **11** durch Acetylierung wie oben) in 5 ml Benzol wurden 56 mg *p*-Toluolsulfonsäure und 1 ml Essigsäure gegeben. Das Reaktionsgut wurde 7 Std. auf 70° erhitzt, mit 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und weitere 6 Std. auf 70° erwärmt (Umsatz von **35** 92%). Die Aufarbeitung erfolgte in Essigester und ergab 42 mg Rohprodukt, das an SiO_2 in Essigester/Hexan 1:20 bis 1:2 chromatographiert wurde. Neben 6,5 mg unbekannter Produkte wurden 20 mg (58,5%) ($1R^*$, $6S^*$, $7S^*$)-(7-Acetyl-2,2-dimethylbicyclo[4.1.0]hept-4-en-1-yl)methylketon (**36**) isoliert. – IR.: 3040m, 2960m, 2925m, 2900m, 2870m, 2850m, 1705s, 1645w, 1465m, 1415m, 1380m, 1370m, 1355s, 1330m, 1270m, 1250s, 1205m, 1170s, 1165m S, 1095m, 1060w, 1045w, 1030w, 1010w, 980m, 950m, 930m, 920m, 850w, 705s, 665w. – 1H -NMR. (360 MHz, $CDCl_3$): 1,01, 1,25 (2 s, 2 $H_3C-C(2)$); 1,78 ($d \times d$, $J_1 = 17,8$, $J_2 = 7,0$, $H-C(3)$); 1,91 (br. d, $J = 17,8$, $H-C(3)$); 2,27 (2 s überlagert, 2 CH_3CO); 2,44 ($d \times d$, zum *t* entartet, $J_1 = 4,4$, $J_2 = 5,7$, $H-C(6)$); 2,58 (d, $J = 4,4$, $H-C(7)$); 5,57 ($d \times d$, zum *t* entartet, $J_1 = 9,5$, $J_2 = 7,0$, $H-C(4)$); 5,99 ($d \times d \times d$, $J_1 = 9,5$, $J_2 = 5,7$, $J_3 = 2,5$, $H-C(5)$). – MS.: 206 (2, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (2), 164 (30), 163 (86), 149 (26), 145 (30), 131 (19), 121 (30), 105 (23), 93 (11), 91 (16), 79 (11), 77 (13), 43 (100).

3.3. *Baseninduzierte Cyclisierung von 11.* Das Gemisch von 22 mg (0,098 mmol) **11**, 11 mg Kalium-*t*-butylat, 1 ml *t*-Butylalkohol und 0,2 ml Dimethylformamid wurde 5 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit Essigsäure angesäuert und in Essigester aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Essigester/Hexan 1:1 ergab neben unbekannten Produkten (4,5 mg) 6 mg (29,7%) ($1R^*$, $5R^*$, $6R^*$, $7S^*$)-(7-Hydroxy-2,10,10-trimethyltricyclo[4.4.0.0^{1,5}]dec-2-en-4-on (**37**) bzw. ($1R^*$, $5S^*$, $6R^*$, $7S^*$)-(7-Hydroxy-4,10,10-trimethyltricyclo[4.4.0.0^{1,5}]dec-3-en-2-on (**38**). – IR.: 3620m, 3430m br., 2990m S, 2940m, 2860m, 1695s, 1615m, 1455m, 1435m, 1380m, 1365m, 1320m, 1220m, 1160m, 1145m, 1070m, 1040m, 1005m, 970w, 895w, 880w, 840m. – 1H -NMR.: 1,00, 1,35, (2 s, 2 CH_3); 1,10–2,05 (m, 2 CH_2); 1,80 ($d \times d$, $J_1 = 7$, $J_2 = 3$, 1 H); 2,10 (d, $J = 1$, $CH_3C=CH$); 2,27 (d, $J = 3$, 1 H); 4,0–4,24 (m, 1 H); 5,21 (*qa*, $J = 1$, $CH_3C=CH$). – MS.: 206 (48, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (13), 188 (13), 173 (48), 161 (22), 158 (17), 150 (39), 149 (100), 148 (30), 147 (39), 145 (30), 135 (35), 122 (26), 121 (39), 119 (26), 109 (57), 108 (22), 107 (22), 105 (22), 91 (30), 79 (17), 77 (22), 55 (17), 43 (17), 41 (26).

3.4. *Baseninduzierte Isomerisierung von 14.* In die Lösung von 14 mg (0,062 mmol) **14** in 3 ml Benzol wurden 100 mg SiO_2 eingetragen. Das Gemisch wurde 30 Min. bei RT. gerührt, wobei sich **14** nicht veränderte. Nach Zugabe von 0,1 ml Triäthylamin wurde 1,5 Std. bei RT. gerührt (Umsatz von **14** ca. 100%). Das Kieselgel wurde abgetrennt und die Lösung eingedampft. Laut 1H -NMR.-Analyse bestand der Rückstand (12,9 mg; 92%) aus **15**.

3.5. *Basenbehandlung von 15.* Analog zu 3.4 wurden 43 mg (0,19 mmol) **15** mit Triäthylamin und SiO_2 versetzt, wobei **15** unverändert blieb.

3.6. *Herstellung von 54A.* 3.6.1 Aus **55**²³⁾. Zur Suspension von 38 mg (1 mmol) $LiAlH_4$ in 4 ml abs. Äther wurde bei 0° die Lösung von 298 mg (1,3 mmol) **55** [6] gegeben. Das Gemisch wurde nach

²³⁾ Der Versuch wurde in unserem Laboratorium von Herrn Dr. K. Murato ausgeführt, dem wir für die Überlassung der Ergebnisse bestens danken.

30 Min. bei 0° hydrolysiert und aufgearbeitet. Es wurden 304 mg, gemäss DC. und ^1H -NMR.-Analyse zu > 95% einheitliches Reduktionsprodukt [2b] (^{13}C -NMR.: 22,3, 25,0, 26,6, 27,8, (4 *qa*); 28,3, 36,9 (2 *t*); 78,1, 108,6, 109,4, (3 *d*); 39,2, 121,0, 153,0, 163,8 (4 *s*), erhalten.

Die Lösung von 131 mg (0,58 mmol) dieses Produktes in 1 ml Pyridin wurde über Nacht bei 60° mit 82 μl (1,5 Äquiv.) Essigsäureanhydrid umgesetzt. Das Reaktionsgut wurde mit Äther verdünnt, mit gesättigter wässriger CuSO_4 -Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in CH_2Cl_2 /Pentan 3 : 2 ergab 6 mg (4%) **54A**, 128 mg (83%) **54B** und 2 mg (1,5%) **56**. Essigsäure-*1,3,7,7-tetramethyl-2,11-dioxa-3,5-bicyclo[4.4.1]undecadien-10-yl*ester (**54A**): Sdp. 140°/0,04 Torr. – UV. (0,112 mg in 5 ml): 263 (10800). – IR.: 3045w, 2945s, 2920s, 2870m, 2850m S, 1739s, 1650m S, 1632s, 1447m, 1380s, 1370s, 1361s, 1335s, 1291m, 1260m S, 1233s, 1200s, 1186s, 1665s, 1140s, 1119s, 1065s, 1038s, 1030s S, 979w, 960w, 927w, 905w, 863m, 852m. – ^1H -NMR.: 1,11, 1,12 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,50 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,81 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,97 (s, CH_3COO); 1,10–2,16 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$), 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 4,92 (AB-System, $\nu_A = 4,59$, $\nu_B = 5,25$, $J_1 = 6$, A-Teil *d* $\times$ *d*-artig mit $J_2 = 1$, $\text{H}-\text{C}(4)$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 5,09 (m, *d*-artig, $J = 11$, $\text{H}-\text{C}(10)$). – MS.: 266 (31, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$), 251 (4), 224 (2), 191 (5), 181 (7), 163 (9), 149 (8), 135 (7), 125 (17), 124 (15), 123 (100), 108 (12), 43 (60).

Isomer **54B**: Sdp. 140°/0,04 Torr. – UV. (0,130 mg in 5 ml): 253 (7500). – IR.: 3060w S, 3045w, 2965s, 2945s, 2930m S, 2870m, 1740s, 1660w S, 1641s, 1471m, 1445m, 1430m S, 1378s, 1363s, 1345w, 1336w, 1290w, 1238s, 1197m, 1185s, 1171m, 1154m, 1128m, 1114s, 1088s, 1076s, 1050s, 1040s, 1025m, 1006m, 980w, 968w, 960w, 938w, 920w, 852m, 849w. – ^1H -NMR.: 1,09, 1,11 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,46 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$); 1,88 (d, $J = 0,5$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,95 (s, CH_3COO); 1,10–2,18 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$), 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 4,71–4,92 (m, vermutlich *d* $\times$ *d* überlagert durch A-Teil eines AB-Systems, $\text{H}-\text{C}(10)$); 5,00 (AB-System, $\nu_A = 4,86$, $\nu_B = 5,14$, $J = 5$, $\text{H}-\text{C}(4)$, $\text{H}-\text{C}(5)$). – MS.: 266 (18, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$), 251 (2), 124 (11), 123 (100), 43 (37).

1,3,7,7-Trimethyl-2,11,12-trioxa-5-tricyclo[4.4.1.1^{3,10}]dodecaen (**56**): Sdp. 85°/0,02 Torr. – UV. (0,315 mg in 10 ml): leer oberhalb 200. – IR.: 3070w, 2990m, 2960s, 2940s, 2890m S, 2870m S, 1679m, 1665w S, 1471m, 1462m S, 1454m S, 1449m, 1440m, 1425w, 1387s, 1380s, 1366m, 1344m, 1335w, 1320m, 1296w, 1248s, 1238m S, 1210s, 1181s, 1153m, 1138s, 1095s, 1075s, 1047m, 1027m, 1010s, 986m, 973m, 951m, 946m, 927m, 912m, 878m, 864w, 839s. – ^1H -NMR.: 1,03, 1,05 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$); 1,36, 1,45 (2 s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,12–1,98 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(8)$), 2 $\text{H}-\text{C}(9)$); 2,04 (A-Teil eines ABX-Systems, $J_1 = 15$, $J_2 = 9$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 2,64 (AB-Teil eines ABX-Systems, $J_1 = 15$, $J_2 = 4$, $\text{H}-\text{C}(4)$); 3,92 (*d* $\times$ *d*, $J_1 = 8$, $J_2 = 3,5$, $\text{H}-\text{C}(10)$); 4,90 (X-Teil eines ABX-Systems, $J_1 = 9$, $J_2 = 4$, $\text{H}-\text{C}(5)$). – ^{13}C -NMR.: 23,1, 24,2, 25,0, 25,7 (4 *qa*, 4 CH_3); 26,5, 37,3, 38,5 (3 *t*, 3 CH_2); 81,9 (d, C(10)); 106,9 (d, C(5)); 40,1 (s, C(7)); 106,4, 106,9 (2 s, C(1), C(3)); 162,7 (s, C(6)). – MS.: 224 (10, M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$), 181 (38), 163 (13), 139 (18), 125 (13), 123 (16), 121 (15), 107 (17), 99 (17), 98 (91), 97 (13), 95 (17), 93 (15), 84 (13), 83 (11), 81 (22), 71 (16), 69 (11), 55 (21), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,56 H 9,03%

3.6.2. Aus **18**. Eine Lösung von 10 mg (0,04 mmol) **18** in 0,8 ml Pyridin/Essigsäureanhydrid 1 : 1 wurde 5 Std. bei RT. gerührt. Die Aufarbeitung ergab 10 mg (84%) **54A**.

3.7. Überführung von **22** und **21** in **58**. Zur Lösung von 63 mg (0,28 mmol) **22** in 2 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0° 3 ml einer Lösung aus 1,00 g (10 mmol) CrO_3 und 1,62 ml (1,58 g; 20 mmol) Pyridin in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Es wurde 10 Min. gerührt und wie unter 3.1 aufgearbeitet: 52 mg (83%) **58** [6]. In analoger Weise wurden 12 mg (0,05 mmol) **21** oxydiert: 10 mg (84%) **58** [6].

3.8. Überführung von **12** in **40**. 3.8.1. Oxydation von **12** und Umwandlung zu **39**. Zur Lösung von 87 mg (0,39 mmol) **12** in 1 ml Aceton wurden bei 0° 0,15 ml einer Lösung aus 13,4 g CrO_3 in 25 ml Wasser und 12 ml konz. H_2SO_4 -Lösung getropft. Es wurde 2 Min. gerührt und mit einem Überschuss an 2-Propanol versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte in Essigester. Das Rohprodukt wurde in 10 ml Essigester gelöst und bei 0° mit Diazomethan in Äther umgesetzt. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel wurde das Rohprodukt an SiO_2 in Methylenchlorid/Essigester 2 : 1 chromatographiert, wobei 62 mg (62,8%) kristalliner (*1R**,*2R**,*3R**)-3-Acetyl-4,4-dimethyl-2-(2'-oxopropyl)-1-cyclopentan-carbonsäuremethylester (**39**) anfielen, Smp. 43–44° (aus Äther/Hexan). – IR.: 3000w S, 2960m, 2870w, 1735s, 1710s, 1460m br., 1430m, 1370m, 1355m, 1265m, 1230m, 1190m, 1160s, 1025m. – ^1H -NMR.: 0,87, 1,12 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,78 (d, $J = 8,5$, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,03, 2,05 (2 s, 2 CH_3CO); 2,1–2,7 (m, 4 H); 2,75–3,1 (m, $\text{H}-\text{C}(2)$); 3,61 (s, COOCH_3). ^1H -NMR. (360 HMz, CDCl_3): 0,92, 1,23 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,86 (d, $J = 9$, 2 $\text{H}-\text{C}(5)$); 2,12, 2,16 (2 s, 2 CH_3CO); 2,39 (*d* $\times$ *d*, $J = 16$ und 8, A-Teil von AB-System: $\text{H}-\text{C}(1')$); 2,59 (d, $J = 10$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 2,61 (*d* $\times$ *t*, $J = 10,5$ und 9, $\text{H}-\text{C}(1)$); 2,65 (*d* $\times$ *d*, $J = 16$ und

5, *B*-Teil von *AB*-System, $H-C(1')$; 3,09 ($d \times d \times d \times d$, $J = 10,5, 10, 8$ und 5 , $H-C(2)$). – ^{13}C -NMR.: 25,2, 30,0, 30,9, 32,2 (4 *qa*, 4 CH_3); 51,8 (*qa*, $COOCH_3$); 44,8, 47,9 (2 *t*, 2 CH_2); 41,1, 47,0, 67,0 (3 *d*, 3 CH); 41,5 (*s*, $C(4)$); 175,1 (*s*, $COOCH_3$); 208,3, 209,2 (2 *s*, 2 $C=O$). – MS.: 254 (2, M^+ , $C_{14}H_{22}O_4$), 236 (28), 223 (10), 221 (13), 197 (18), 194 (12), 179 (16), 165 (10), 155 (24), 151 (20), 128 (15), 123 (15), 109 (20), 99 (10), 95 (33), 93 (13), 43 (100).

$C_{14}H_{22}O_4$ (254,33) Ber. C 66,11 H 8,72% Gef. C 66,17 H 8,65%

3.8.2. *Überführung von 39 in 40*. Gemäss [13] wurde eine Lösung von CF_3CO_3H hergestellt aus 1 ml 90proz. H_2O_2 -Lösung, 6,5 ml $(CF_3CO)_2O$, 19,5 g Na_2HPO_4 und 25 ml CH_2Cl_2 . In diese Vorlage wurde bei 0–5° die Lösung von 122 mg (0,48 mmol) **39** in 4 ml CH_2Cl_2 gegeben. Das Reaktionsgut wurde mit 20 ml CH_2Cl_2 verdünnt, 30 Min. bei 0–5° und 18 Std. bei RT. gerührt. Es wurde abfiltriert und in CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 in Hexan/Essigester 10 : 1 bis 2 : 1 ergab 113 mg (82%) (*IR**, 2*R**, 3*R**)-3-Acetoxy-2-acetoxymethyl-4,4-dimethyl-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**40**), Sdp. 95–105°/0,02 Torr. – IR.: 3020w *S*, 2960m, 2900w *S*, 2870w, 1740s, 1465m, 1435m, 1370m, 1235s, 1200m *S*, 1170m, 1045m, 1015m. – 1H -NMR.: 0,94, 1,02 (2 *s*, 2 $H_3C-C(4)$); 1,7–1,85 (*m*, 2 $H-C(5)$); 1,94, 2,00 (2 *s*, 2 CH_3COO); 2,35–2,75 (*m*, $H-C(1)$ und $H-C(2)$); 3,62 (*s*, $COOCH_3$); 4,05 (*m*, *d*-artig, $J = 4,5$, $H_2C-C(2)$); 4,64 (*m*, *d*-artig, $J = 7$, $H-C(3)$). – ^{13}C -NMR.: 20,8, 21,0, 22,9, 27,0 (4 *qa*, 4 CH_3); 52,0 (*qa*, $COOCH_3$); 41,8 (*t*, $C(5)$); 64,2 (*t*, $CH_2-C(2)$); 42,3, 47,2 (2 *d*, $C(1)$, $C(2)$ oder *vice versa*); 81,6 (*d*, $C(3)$); 41,0 (*s*, $C(4)$); 170,5, 170,8, 175,0 (3 *s*, 3 $C=O$). – MS.: 255 (3, $M^+ - 31$), 230 (8), 226 (5), 195 (7), 194 (5), 184 (31), 183 (17), 170 (71), 166 (14), 153 (12), 151 (10), 128 (57), 125 (15), 123 (12), 107 (20), 100 (25), 99 (24), 95 (24), 43 (100).

$C_{14}H_{22}O_6$ (286,33) Ber. C 58,73 H 7,75% Gef. C 58,66 H 7,78%

3.9. *Synthese von 40*. 3.9.1. *Herstellung der Ketosäure 44 aus 42*. In Abänderung der Vorschrift [8] wurde **42** wie folgt gewonnen: Zur Vorlage von 50 ml einer ca. 2*M* Lösung von Butyllithium in Hexan, 17 ml Diisopropylamin und 200 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78° unter starkem Rühren während 30 Min. 21,6 g (0,1 mol) **41** getropft. Innerhalb von 10 Min. wurde das Reaktionsgut auf –40° erwärmt und dann auf –78° abgekühlt. Es wurden rasch 11,17 ml (ca. 0,07 mol) Bromessigsäure-äthylester eingetragen. Die Lösung wurde 30 Min. bei –78°, dann 2 Std. bei 0° gerührt und schliesslich auf Eis gegossen. Die Aufarbeitung erfolgte in Essigester. Aus der Chromatographie²¹⁾ des Rohproduktes an SiO_2 in Essigsäure/Hexan (1 : 50 bis 1 : 10) wurden 5,54 g (18,3%) **42** erhalten, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. – Zur Vorlage von ca. 350 mg (14,6 mmol) NaH in 10 ml abs. Benzol wurde die Lösung von 4,43 g (14,64 mmol) **42** in 50 ml abs. Benzol gegeben und das Gemisch unter Argon 8,5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgut wurde in Essigester aufgearbeitet und das Rohprodukt bei 0,02 Torr destilliert. Die bei 75–78° erhaltene Fraktion (2,52 g; 67%) wurde in 8 ml Essigester gelöst, mit 25 ml 7proz. wässriger Schwefelsäure versetzt und 3 Std. auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung in Essigester ergab 1,43 g (93%) kristalline 3,3-Dimethyl-4-oxo-1-cyclopentan-carbonsäure (**44**) [15], Smp. 97–99° (aus Cyclohexan/Äther; [8] 96–98°). – IR.: 3600–2300m br., 3040m, 2960s, 2930m, 2900m *S*, 2870m, 2660m br., 2570m br., 1745s, 1705s, 1465m, 1455m, 1425m, 1410m, 1380m, 1360m, 1340w, 1310m, 1285m, 1255m, 1245m, 1220m, 1185m, 1105m, 1075m, 1025w, 945m br. – 1H -NMR.: 1,01, 1,08 (2 *s*, 2 $H_3C-C(3)$); 1,92 ($d \times d$, $J_1 = 12$, $J_2 = 10$, $H-C(2)$); 2,18 ($d \times d$, $J_1 = 12$, $J_2 = 8$, $H-C(2)$); 2,52 (*d*, $J = 9$, 2 $H-C(5)$); 2,84–3,30 (*m*, $H-C(1)$); 11,24 (br. *m*, $COOH$). – ^{13}C -NMR.: 23,8, 23,9 (2 *qa*, 2 $CH_3-C(3)$); 39,7, 41,7 (2 *t*, $C(2)$, $C(5)$ oder *vice versa*); 37,2 (*d*, $C(1)$); 46,1 (*s*, $C(3)$); 180,4 (*s*, $COOH$); 220,2 (*s*, $C(4)$). – MS.: 156 (34, M^+ , $C_8H_{12}O_3$), 100 (100), 83 (9), 73 (11), 72 (14), 57 (61), 56 (68), 55 (30), 41 (34).

$C_8H_{12}O_3$ (156,22) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,52 H 7,76%

3.9.2. *Veresterung von 44 und Umwandlung in 46*. Die Lösung von 880 mg (5,6 mmol) **44** in 5 ml Äther wurde mit einem Überschuss an ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Aus der Destillation (95–100°/5 Torr) des Rohproduktes wurden 911 mg (91%) 3,3-Dimethyl-4-oxo-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**45**) erhalten, Sdp. 95–100°/5 Torr. – IR.: 2960s, 2930m, 2900m, 2870m, 1735s, 1465m, 1455m, 1435m, 1410m, 1380m, 1365m, 1310m, 1265m, 1235s, 1200s, 1160s, 1105m, 1075m, 1025m, 955w, 940w, 930m, 840m. – 1H -NMR.: 0,98, 1,05 (2 *s*, 2 $H_3C-C(3)$); 1,85 ($d \times d$, $J_1 = 13$, $J_2 = 10$, $H-C(2)$); 2,20 ($d \times d$, $J_1 = 12$, $J_2 = 7$, $H-C(2)$); 2,46 (*d*, $J = 9$, 2 $H-C(5)$); 2,80–3,16 (*m*,

H–C(1)); 3,63 (s, COOCH₃). – MS.: 170 (13, M⁺, C₉H₁₄O₃), 139 (8), 114 (100), 83 (12), 56 (20), 55 (24), 41 (17).

C₉H₁₄O₃ (170,21) Ber. C 63,51 H 8,29% Gef. C 63,61 H 8,32%

Zur Vorlage von 718 mg (4,22 mmol) **45** und 582 mg (25,3 mmol) NaH in 30 ml Dimethoxyäthan wurden 7,83 ml (ca. 125 mmol) Ameisensäure-methylester und 0,05 ml Methanol gegeben. Das Gemisch wurde 3 Std. bei RT. gerührt und hierauf in Essigester aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes bei 75–80°/0,02 Torr ergab 720 mg (86%) 2-Hydroxymethyliden-4,4-dimethyl-3-oxo-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**46**), Sdp. 75–80°/0,02 Torr. – IR.: 3350 – 2700w, 3020w S, 3000w S, 2965m, 2935m, 2900w, 2870m, 2840m, 1740s, 1670s, 1600s, 1465m, 1450m, 1430m, 1390m, 1360m, 1300m, 1225s, 1195s, 1175s, 1145m, 1125m, 1050m, 1010m, 965w, 835m. – ¹H-NMR.: 1,08, 1,12 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 2,02 (d, J = 8, 2 H–C(5)); 3,4–3,9 (m, H–C(1)); 3,66 (s, COOCH₃); 7,53 (d, J = 1,5, HC=C(2)). ¹H-NMR. (90MHz): 12,17 (br. s, HO). – MS.: 198 (13, M⁺, C₁₀H₁₄O₄), 170 (7), 167 (3), 142 (28), 139 (100), 111 (34), 110 (25), 83 (11), 69 (10), 55 (13), 43 (11).

3.9.3. Reduktion von **46**. Die Vorlage von 544 mg (29,86 mmol) **46** in 20 ml abs. Methanol wurde bei 0° langsam mit 300 mg (7,93 mmol) NaBH₄ versetzt und das Gemisch 1 Std. bei 0° gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit 50 ml Essigester verdünnt und im Überschuss mit wässriger Essigsäure versetzt. Das aus der Aufarbeitung in Essigester erhaltene Rohprodukt wurde an SiO₂ in Essigester/Hexan 1 : 2 bis 1 : 1 chromatographiert. Es wurden 40 mg (7,3%) **48**²⁴, 314 mg (56,6%) **47** und 44 mg (9,2%) **49** isoliert. (IR*, 2R*, 3R*)-3-Hydroxy-2-hydroxymethyl-4,4-dimethyl-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**47**): Smp. 52–53° (aus Äther/Hexan). – IR.: 3640w, 3430m br., 2950m, 2930m S, 2900m S, 2870m, 1735s, 1455m, 1430m, 1265m, 1195m, 1170m, 1090m, 1050m. – ¹H-NMR.: 0,89, 0,99 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 1,56–1,94 (m, H₂C–C(2)); 2,1–2,65 (m, H–C(1), H–C(2)); 3,30–3,84 (m, überlagert durch s bei 3,60, H–C(3), 2 HO); 3,60 (s, COOCH₃). – MS.: 184 (2, M⁺–18), 153 (14), 146 (55), 128 (43), 125 (18), 117 (100), 116 (50), 115 (57), 107 (11), 100 (36), 99 (30), 95 (30), 87 (11), 85 (34), 84 (11), 83 (18), 81 (14), 72 (11), 70 (11), 69 (20), 59 (16), 57 (11), 55 (27), 43 (25), 41 (32).

C₁₀H₁₈O₄ (202,25) Ber. C 59,38 H 8,97% Gef. C 59,71 H 9,22%

4,5-Dihydroxymethyl-2,2-dimethyl-1-cyclopentanol (**49**): Smp. 127–128° (aus Essigester). – IR. (KBr): 3230s br., 2960s, 2930s, 2920s S, 2880m S, 2860s, 1465m, 1375m, 1365m, 1340m, 1305w, 1270w, 1240w, 1180w, 1135m, 1120m, 1105m, 1075s, 1065s, 1050s, 1030m, 1010m, 1000m, 975w, 965w, 920w, 895w, 870w, 810w, 700m. – ¹H-NMR. (CD₃OD): 0,89, 0,97 (2 s, 2 H₃C–C(2)); 1,15–2,05 (m, 4 H); 3,20–3,80 (m, H₂C–C(4), H₂C–C(5), H–C(1)); 4,77 (s, 3 HO). – MS.: 156 (6, M⁺–18), 143 (21), 138 (6), 126 (35), 125 (53), 95 (100), 83 (29), 82 (47), 81 (32), 72 (82), 71 (35), 70 (38), 69 (53), 67 (35), 57 (35), 56 (76), 55 (71), 43 (94), 41 (100).

C₉H₁₈O₃ (174,24) Ber. C 62,04 H 10,41% Gef. C 62,15 H 10,26%

3.9.4. Acetylierung von **47**. a) Die Lösung von 295 mg (1,46 mmol) **47** in 6 ml Essigsäureanhydrid/Pyridin 2 : 1 wurde 3,5 Std. bei RT. und dann 30 Min. mit Eis gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 3.6. Es wurden 378 mg (90,6%) **40** erhalten. b) In 3 ml Essigsäureanhydrid wurden 263 mg (1,3 mmol) **47** aufgenommen. Die Lösung wurde 2 Std. bei RT. und 1 Std. mit Eiswasser gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte in Essigester; das Rohprodukt wurde an SiO₂ in Essigester/Hexan 1 : 2 chromatographiert: 25 mg (6,7%) **40** und 271 mg (85,4%) (1R*, 2R*, 3R*)-2-Acetoxyethyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**50**), Sdp. 115–125°/0,06 Torr. – IR.: 3610w, 3510m br., 2950s, 2900m S, 2870m, 1735s, 1460m, 1430m, 1365m, 1235s, 1195s S, 1170s, 1090m, 1045m, 1020m S, 950m, 890m. – ¹H-NMR.: 0,90, 1,00 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 1,52–1,94 (m, 2 H–C(5)); 1,98 (s, CH₃COO); 2,20–2,65 (m, H–C(1) und H–C(2)); 3,26 (br. d, J = 9, H–C(3)); 3,60 (s, COOCH₃); 4,09 (d × d, J₁ = 11,5, J₂ = 4,5, HC–C(2)); 4,25 (d × d, J₁ = 11,5, J₂ = 4,5, HC–C(2)). – MS.: 184 (8, M⁺–60), 169 (3), 153 (9), 152 (6), 128 (100), 125 (31), 100 (35), 99 (42), 96 (20), 95 (18), 85 (11), 59 (12), 55 (14), 43 (55), 41 (17).

C₁₂H₂₀O₅ (244,29) Ber. C 59,00 H 8,25% Gef. C 59,17 H 8,23%

²⁴) Die Verbindung enthielt Spuren einer Verunreinigung, die nicht abgetrennt werden konnte. Der Dihydroxyester **48** wurde daher in Form des reinen Diacetoxiesters **53** (vgl. 3.11) charakterisiert.

3.10. *Oxydation von 50 und Überführung in 52.* Die Vorlage von 330 mg (1,35 mmol) **50** in 10 ml Aceton wurde analog zu 3.8 mit 0,6 ml Chromsäurelösung umgesetzt und aufgearbeitet. Es fielen 330 mg (ca. 100%) **51** an, die gemäss 3.9.3 mit 100 mg NaBH₄ umgesetzt wurden. Die Aufarbeitung erfolgte analog 3.9.3 und ergab neben 240 mg (72,7%) **50** 71 mg (21,5%) **52**. (*IR**, *2R**)-2-Acetoxy-methyl-4,4-dimethyl-3-oxo-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**51**): Smp. 69–70° (aus Äther). – IR.: 2960m, 2940m, 2900w, 2870w, 1750s, 1465m, 1455m, 1435m, 1380m, 1360m, 1310m, 1265m S, 1260s, 1215m S, 1190m, 1170m, 1140m, 1115m, 1075m, 1040m, 945w, 910w. – ¹H-NMR.: 0,96, 1,09 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 1,76 (d × d, t-artig, J₁ = 12, J₂ = 11, H–C(5)); 1,90 (s, CH₃COO); 2,08 (d × d, J₁ = 12, J₂ = 6, H–C(5)); 2,71 (d × t, J₁ = 11, J₂ = 4, H–C(2)); 2,91 (d × d × d (sext.-artig), J₁ = 11, J₂ = 6, J₃ = 11, H–C(1)); 3,64 (s, COOCH₃); 4,20 (d, J = 4, 2 H–C(2)). – MS. 182 (9, M⁺–60), 154 (6), 151 (3), 126 (100), 123 (13), 98 (33), 95 (21), 68 (16), 60 (11), 45 (11), 43 (14).

C₁₂H₁₈O₅ (242,27) Ber. C 59,49 H 7,49% Gef. C 59,41 H 7,47%

(*IR**, *2R**, *3S**)-2-Acetoxy-methyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**52**): Sdp. 100–105°/0,02 Torr. – IR.: 3640w, 3510m, 2960s, 2900m, 2870m S, 1735s, 1460m, 1430m, 1370m, 1325m, 1250s, 1195s, 1170s, 1105m, 1030m, 990m, 960m, 850w. – ¹H-NMR.: 0,96, 1,02 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 1,5–2,1 (m, 2 H–C(5)); 1,98 (s, CH₃COO); 2,45–2,80 (m, H–C(1), H–C(2)); 2,80 (d, J = 3,5, HO); 3,40 (m, d nach Zugabe von D₂O, J = 4, H–C(3)); 3,59 (s, COOCH₃); 4,10 (AB-System, A- und B-Teil verdoppelt, ν_A = 3,89, J₁ = 11, J₂ = 5, ν_B = 4,32, J₁ = 11, J₃ = 9,5, 2 H–C(2)). – MS.: 213 (M⁺–31), Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von **50**.

C₁₂H₂₀O₅ (244,29) Ber. C 59,00 H 8,25% Gef. C 59,40 H 8,40%

3.11. *Überführung von 48 und 52 in 53.* Analog zur Vorschrift 3.9.4.a) wurden 39 mg (0,16 mmol) **48** acetyliert. Die Aufarbeitung ergab 41 mg (89,7%) **53**. In gleicher Weise wurden 40 mg (0,19 mmol) **52** umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 37 mg (65,4%) (*IR**, *2R**, *3S**)-3-Acetoxy-2-acetoxy-methyl-4,4-dimethyl-1-cyclopentan-carbonsäure-methylester (**53**), Sdp. 95–100°/0,02 Torr. – IR.: 2960m, 2900m, 2875m, 2840w, 1740s, 1465m, 1430m, 1390m, 1370s, 1240s, 1225s S, 1195m, 1170m, 1090m, 1040m, 1015m, 970m. – ¹H-NMR.: 0,92, 1,08 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 1,71 (d × d, J₁ = 12,5, J₂ = 6, H–C(5)); 1,82, 2,06 (m, vermutlich d × d überlagert durch s bei 1,90 und 1,96, H–C(5)); 1,90, 1,96 (2 s, 2 CH₃COO); 2,50–3,05 (m, H–C(1), H–C(2)); 3,60 (s, COOCH₃); 4,00 (AB-System, A- und B-Teil verdoppelt, ν_A = 3,84, J₁ = 11, J₂ = 6, ν_B = 4,16, J₁ = 11, J₃ = 8,5, 2 H–C(2)); 4,94 (d, J = 4, H–C(3)). ¹H-NMR. (360 MHz, CDCl₃): das m bei 2,60–3,12 enthält: 2,71 (sext.-artiges m, d × d, wenn im d × d bei 1,76 eingestrahlt wird, J₁ = 10,5, J₂ = 10,4, H–C(2)); 2,91 (sept.-artiges m, d × d, wenn im AB-System bei 4,04 eingestrahlt wird, J₁ = 10,0, J₂ = 4,4, H–C(1)). – ¹³C-NMR.: 20,7, 23,2, 27,7 (4 qa, 2 qa überlagert bei 20,7, 4 CH₃); 52,0 (qa, COOCH₃); 41,7 (t, C(5)); 62,7 (t, CH₂–C(2)); 44,5, 44,8 (2 d, C(1), C(2) oder vice versa); 82,0 (d, C(3)); 42,9 (s, C(4)); 170,1, 170,6, 175,5 (3 s, 3 C=O). – MS.: 255 (4, M⁺–31), Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von **40**.

C₁₄H₂₂O₆ (286,33) Ber. C 58,73 H 7,75% Gef. C 58,87 H 7,93%

3.12. *Herstellung und Photolyse von (E)-66.* Zur Vorlage von 5,60 g (26,9 mmol) (E)-4-(3'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-1'-cyclohexenyl)-3-buten-2-on in 150 ml abs. Äther wurde etwas festes NaHCO₃ gegeben und bei 0° die Lösung von 6,20 g (36 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 150 ml abs. Äther getropft. Das Reaktionsgut wurde 26 Std. bei RT. gerührt und aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Methylenchlorid/Essigester 2 : 1 ergab 4,98 g (83%) (1 : 1)-Gemisch (¹H-NMR.-Analyse von (E)-**8** und (E)-**66**). Hieraus ergab die erneute Säulenchromatographie²¹) an SiO₂ in Methylenchlorid/Essigester/Hexan 2 : 1 : 2 1,48 g (25%) (3E, 1'R*, 5'R*, 6'S*)-4-(5'-Hydroxy-2',2',6'-trimethyl-1',6'-epoxy-1'-cyclohexyl)-3-buten-2-on ((E)-**66**), Sdp. ca. 190°/0,01 Torr. – UV. (0,238 mg in 10 ml CH₃OH): 233 (9035). UV. (1,088 mg in 1 ml CH₃OH): Endabsorption bis 395. – IR. (CHCl₃): 3610w, 3470w br., 3000w S, 2960m S, 2930m, 2870m, 1690s, 1670s, 1625s, 1460w S, 1450m, 1420w, 1360s, 1300m, 1250s, 1065m, 1020m, 980s, 935w, 910w. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,90, 1,14, 1,22 (3 s, 2 H₃C(2'), H₃C–C(6')); 1,05–2,05 (m, 4 H); 2,24 (s, 3 H–C(1)); 3,80–4,00 (m, H–C(5')); 6,61 (AB-System, ν_A = 6,24, ν_B = 6,98, J = 16, H–C(3), H–C(4)). – MS.: 224 (ca. 1, M⁺, C₁₃H₂₀O₃), gleiches Fragmentierungsverhalten wie (E)-**8**.

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,50 H 8,86%

Eine Lösung von 1,48 g (6,6 mmol) (*E*)-**66** in 180 ml Benzol wurde unter den Bedingungen 2.1.2.1 bis zu ca. 80proz. Reaktantumsatz bestrahlt. Nach der Aufarbeitung ergab die Säulenchromatographie²¹) des Rohproduktes an SiO₂ in neutralem Essigester/Hexan 2 : 1 Fraktionen, deren ¹H-NMR.-Analyse in Verbindung mit der Auswaage die Produktverteilung 4% **10**, 4% **11**, 5% **12**, 8% **14/15/16**, 10% **21**, 4% **22**, 3% **23** und 20% **24** ergab.

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 360-MHz-¹H-NMR.-Spektren wurden von Herrn A. Eugster, Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETHZ aufgenommen. Die Massenspektren verdanken wir Frau L. Gologowski (Leitung des MS.-Service: Prof. Dr. J. Seibl). Für die Hilfe bei Nachschubarbeiten danken wir Herrn K. Job.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 114. Mitt.: K. Murato, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **63**, ... (1980).
- [2] a) B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **62**, 1645 (1979); b) *idem*, *Helv.* **62**, 1668 (1979).
- [3] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **60**, 2968 (1977).
- [4] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **59**, 1253 (1976).
- [5] A. C. Day & M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)* **1966**, 1719.
- [6] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **62**, 553 (1979).
- [7] J. C. Bardhan, S. K. Banerji & M. K. Bose, *J. Chem. Soc.* **1935**, 1127.
- [8] W. C. Agosta & A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5513 (1971).
- [9] H. Eichenberger, G. de Weck, K. Tsutsumi & H. R. Wolf, *Helv.* **63**, 1499 (1980).
- [10] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **63**, ... (1980).
- [11] W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- [12] M. Yoshioka, K. Ishii & H. R. Wolf, *Helv.* **63**, 571 (1980).
- [13] W. D. Emmons & G. B. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2287 (1955).
- [14] G. M. Sheldrick, 'SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination', University of Cambridge England.
- [15] J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson & S. R. Hall, The X-RAY System-version of June 1972, University of Maryland, College Park, Maryland.
- [16] J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. B* **29**, 589–595 (1973).
- [17] Program PLUTO, Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge England.
- [18] C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1965.