

22. Photochemische Reaktionen

119. Mitteilung [1]

Zur Photospaltung konjugierter γ, δ -Epoxyenone. UV.-Bestrahlung von 3-(1',2'-Epoxy-2'-methyl-prop-1'-yl)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on

von Guy de Weck und Hans Richard Wolf

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

(26.XI.80)

Photocleavage of Conjugated γ, δ -Epoxyenones. UV.-Irradiation of 3-(1',2'-Epoxy-2'-methyl-prop-1'-yl)-5,5-dimethyl-2-cyclohexene-1-one

Summary

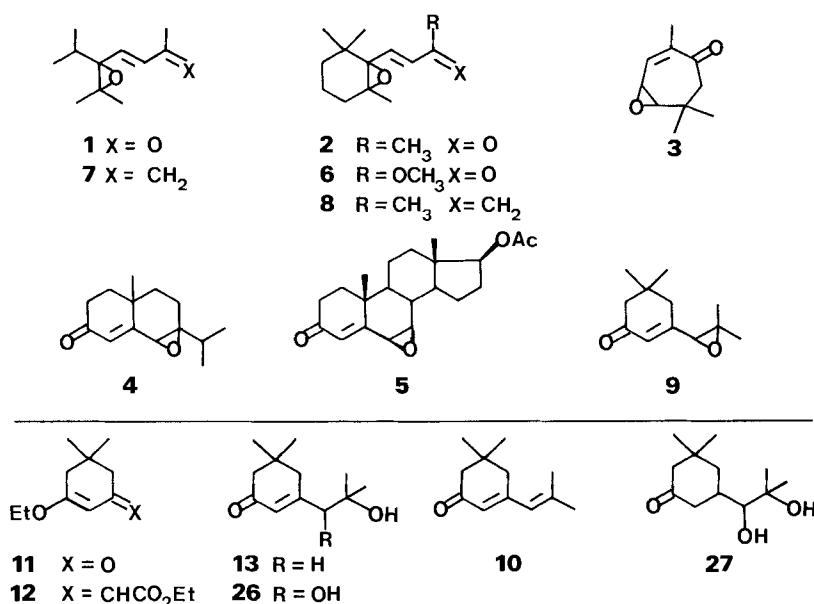
On ${}^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm) **9** undergoes cleavage of the C(γ),C(δ)-bond yielding **17** and **a**, which gives **18** by photofragmentation. In presence of maleinic ester the photolysis of **9** yields **20**, in presence of methanol **21** and **22** are obtained. By photocleavage of the C(γ),O-bond **9** is converted into **b** giving **14**. Photolysis of **14** yields **15** (**A + B**) and **16**.

On ${}^1n, \pi^*$ -excitation ($\lambda \geq 347$ nm) of **9** cleavage of the C(γ),O-bond (**9 → b**) seems to be the preferred reaction, whereas products of **a** are formed in traces, only.

1. Einleitung. – Im Rahmen einer systematischen Untersuchung der Photochemie α, β -ungesättigter γ, δ -Epoxyketone wurde gefunden, dass die Epoxyenone **1–5** (s. *Schema 1*) bei der ${}^1\pi, \pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254$ nm) Spaltung der C(γ),O-Bindung erfahren¹⁾. Den Ergebnissen der selektiven Triplettanregung ($\lambda \geq 280$ nm; Aceton) der α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxy-Esterverbindung **6**²⁾ zufolge [9a] darf angenommen werden, dass dieser Bindungsbruch auch bei den Epoxyenonen **1–5** aus einem Triplettzustand erfolgt. Im Falle der Substrate **1–3** wird aber im Gegensatz zu den Verbindungen **4** und **5** die Ausbildung des Triplettreaktivzustandes in starkem Masse durch eine aus dem ${}^1\pi, \pi^*$ -Zustand (S_2) induzierte Spaltung der C,C-Bindung des Oxirans konkurrenziert¹⁾³⁾⁴⁾.

- 1) Vgl.: **1** [2], **2** [3], **3** [4] [5], **4** [6], **5** [7].
- 2) Im Unterschied zu den Epoxyenonen **1–5** weist der Ester **6** bei der Photolyse von Ketonsensibilisatoren mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm keine Eigenabsorption auf.
- 3) Bei der ${}^1n, \pi^*$ -Anregung ($S_0 \rightarrow S_1$; $\lambda \geq 347$ nm) der Epoxyenone **1–3** fallen die Produkte der C,C-Oxiranbindungsspaltung nur in Spuren bzw. nicht nachweisbar an; es tritt überwiegend Spaltung der C(γ),O-Bindung auf¹⁾.
- 4) Die Singulettanregung ($\lambda = 254$ nm) der **1** bzw. **2** entsprechenden 5,6-Epoxydiene **7** und **8** (s. *Schema 1*) führt, da hier der Prozess des *Intersystem-Crossing* wenig ausgeprägt ist, nur zur Spaltung der C,C-Oxiranbindung. Unter Triplettanregung ($\lambda \geq 280$ nm; Aceton) werden hingegen ausschliesslich Produkte der C(γ),O-Bindungsspaltung erhalten [8] [9].

Schema 1



Der überraschende Befund, dass α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxyketone, deren Chromophor wie im Falle von **4** und **5** in einem Bicyclus liegt, keine Photospaltung der C(γ),C(δ)-Bindung eingehen, gab den Anlass zur Untersuchung des Verhaltens der konjugierten γ,δ -Epoxy-cyclohexenonverbindung **9**, deren Oxiransystem Teil einer sterisch flexiblen Seitenkette ist.

Das Epoxyenon **9** wurde in 64proz. Ausbeute aus der Oxydation des Dienons **10** [10] mit *m*-Chlorbenzoopersäure gewonnen. Die Herstellung von **10** (Gesamt-ausbeute: 22%) erfolgte unter Abänderung von Vorschriften der Literatur in vier Schritten, ausgehend von **11** [11] über dessen Olefinierungsprodukt **12** [12] und dem durch Methylolithium erhaltenen, zuvor unbekannten Alkohol **13** (s. exper. Teil).

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von 9*. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst, und die Produkte im Schema 2 aufgeführt⁵⁾.

2.2. *Photolysen von 14 in Methanol* (unter Zusatz von Na₂CO₃)⁶⁾. – *Mit Licht von $\lambda = 254$ nm*. Bei einem Umsatz von 72% wurde als Produktverteilung⁷⁾ erhalten⁵⁾: 60% (1:1)-Gemisch von **15A** [13] und **15B** [13], 32% **23** [16] sowie Spuren von **16** [13] und **25**⁸⁾ (s. Schema 2).

⁵⁾ Bzgl. weiterer Angaben s. exper. Teil.

⁶⁾ Zur Photochemie von **14** vgl. auch [13].

⁷⁾ S. Anmerkung b) in Tabelle.

⁸⁾ Produkt einer baseninduzierten Autoxydation von **14** in Methanol (s. exper. Teil); zum Mechanismus der Oxydation vgl. [17].

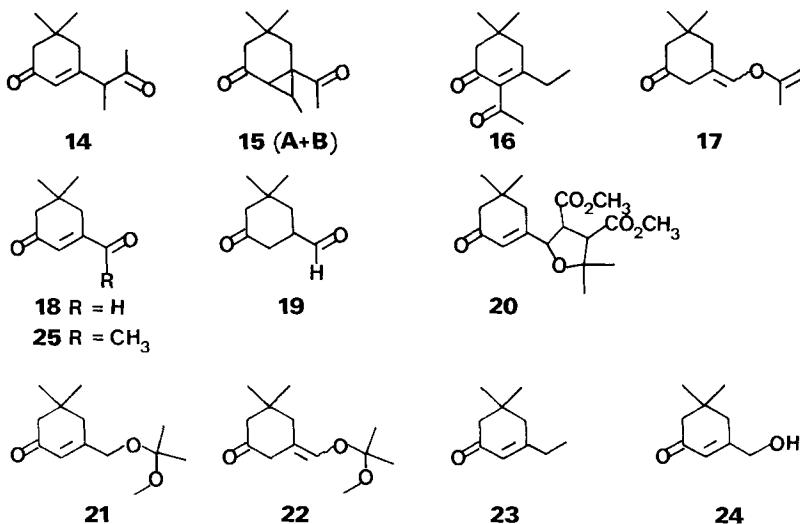
Tabelle. Ergebnisse der Photolyse von 9

Lsgm. ^{a)}	λ [nm]	Umsatz [%]	Produktverteilung ^{b)}										
			14	15 ^{c)}	16	17	18	19 ^{d)}	20	21	22	23 ^{e)}	24 ^{f)}
A	254	97	16	10	-	7	6	-	-	-	-	-	-
B	254	68	31	34	-	-	< 1	-	-	-	-	-	-
D	254	100	5	36	-	-	-	-	28	-	-	-	-
C	254	97	7	58	2	-	-	7	-	-	-	-	-
E	254	90	16	24	-	-	1	-	-	15	12	3	2
A	≥ 280	90	15	5	-	21	< 1	2	-	-	-	-	-
B	≥ 280	100	-	77	-	9	-	-	-	-	-	-	-
E	≥ 280	92	8	69	-	-	-	-	-	3	-	8	< 1
A	≥ 347	92	22	61	5	2	< 1	-	-	-	-	-	-
E	≥ 347	90	8	37	-	-	-	-	-	1	-	8	1

^{a)} A = Pentan; B = Acetonitril; C = Acetonitril/Wasser 3:5; D = Acetonitril mit Zusatz von Maleinsäuredimethylester (10facher molarer Überschuss bzgl. 9); E = Methanol unter Zusatz von Na₂CO₃.

^{b)} Die Produktverteilung wurde aus der Auswaage der Fraktionen der Säulenchromatographie der Rohprodukte in Verbindung mit der GC- bzw. ¹H-NMR.-Analyse abgeschätzt. ^{c)} (1:1)-Gemisch der Diastereomeren 15A [13] und 15B [13]. ^{d)} Hydrolyseprodukt (z. B. 17 → 19, s. exper. Teil). ^{e)} Produkt der basenkatalysierten Fragmentierung von 14 (s. exper. Teil). ^{f)} Hydrolyseprodukt von 21 (s. exper. Teil).

Schema 2



Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm. Bei einem Umsatz von 90% wurden als Produktverteilung⁷⁾ erhalten⁵⁾: 26% (1:1)-Gemisch von 15A [13] und 15B [13], 11% 23 [16] und 11% 25.

3. Struktur der Produkte⁹⁾ (s. Schema 2). – δ -Ketoenon 14. Das IR.-Spektrum von 14 zeigt neben einer Enoncarbonylschwingungsbande bei 1675 cm⁻¹ eine

⁹⁾ Literaturbekannt sind: 15 [13], 16 [13], 18 [14], 19 [15] und 23 [16].

Ketonabsorptionsbande bei 1720 cm^{-1} . Die Lage und Struktur der n,π^* -Absorptionsbanden (λ_{\max} : 342 (57), 354 (39), 363 (16)) verweisen auf das Vorliegen eines δ -Ketoenonchromophors. Schliesslich wird die Struktur der Butanonseitenkette durch die Daten des $^1\text{H-NMR}$.-Spektrums belegt (s. Interpretation im exper. Teil). Zu erwähnen ist auch der Befund, dass das δ -Ketoenon **14** photochemisch unter Oxa-di- π -methanumlagerung die isomeren Cyclopropylverbindungen **15** (A+B) und unter 1,3-Acylwanderung das 1,3-Diketon **16** ergibt [13]. Weiterhin wurde **14** in Methanol/ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{O}_2$ in die Produkte **23** und **25** übergeführt.

*Enoläther **17** und **22**.* Im Unterschied zur isomerenreinen Verbindung **17** fiel **22** als (4:1)-Gemisch von Konfigurationsisomeren an. Die Lage und Struktur der n,π^* -Absorptionsbanden (s. exper. Teil) von **17** bzw. **22** weisen auf das Vorliegen homokonjugierter Ketonchromophore hin. Die Bis-Enolätherteilstruktur von **17** ist durch die IR.-Absorptionsbanden bei 1681 , 1665 und 1630 cm^{-1} belegt. Weiterhin treten im $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrum von **17** für die sp^2 -C-Atome Signale bei $85,7\text{ ppm}$ (*t*), $136,0\text{ ppm}$ (*d*), $117,3\text{ ppm}$ (*s*) und $158,8\text{ ppm}$ (*s*) auf. Im Falle von **22** werden für die Enolätherteilstruktur in entsprechender Weise $^{13}\text{C-NMR}$.-Signale bei $112,2\text{ ppm}$ (*s*) und $133,7\text{ ppm}$ (*d*) gefunden. Zudem werden für die Acetalgruppierung erwartungsgemäss ein *qa* ($48,9\text{ ppm}$) und ein *s* ($101,6\text{ ppm}$) beobachtet. Schliesslich ergeben **17** wie auch **22** bei der säurekatalysierten Hydrolyse (s. exper. Teil) den Aldehyd **19**.

*Acetal **21** und Alkohol **24**.* Die Verbindung **21** wurde nur im Gemisch mit **24** erhalten, doch ergab die Hydrolyse des Gemisches als einheitliches Produkt den Alkohol **24**.

Im IR.-Spektrum von **21** bzw. **24** verweisen die Banden bei 1670 bzw. 1660 cm^{-1} auf das Vorliegen eines Enons. Die Ableitung der Struktur **21** ergibt sich im weiteren aus den $^1\text{H-NMR}$.-Daten: So werden für die Methylgruppen des Acetals *s* bei $1,30\text{ ppm}$ (6 H) und $3,09\text{ ppm}$ (3 H) vorgefunden; die allylständigen Methylenprotonen der Seitenkette erscheinen als breites *s* erwartungsgemäss bei tiefem Feld ($3,90\text{ ppm}$).

Die Struktur des Hydrolyseproduktes **24** folgt eindeutig aus der Interpretation der spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil).

*Diesterverbindung **20**.* Das Produkt **20** fiel als (8:3)-Gemisch von Diastereomeren an, aus dem durch mehrmalige Umkristallisation (Äther/Pentan) die Komponente **20A** in 90proz. Isomerenreinheit (NMR.-Analyse) erhalten wurde; in der Strukturdiskussion von **20** werden lediglich Daten des Isomers **20A** angeführt. Die Verbindung zeigt im MS. zweifache Abspaltung einer Methoxycarbonylgruppe ($M^+ - 60-59$) aus dem Molekular-Ion ($z/e=338$). Die Enonteilstruktur ist durch die UV.- und IR.-Daten belegt (s. exper. Teil). Die Ableitung des Tetrahydrofuranstrukturelementes stützt sich auf den Befund, dass im $^{13}\text{C-NMR}$.-Spektrum mit erwartungsgemässen chemischen Verschiebung drei *d* ($51,5$, $57,8$ und $81,6\text{ ppm}$) sowie ein *s* ($83,0\text{ ppm}$) auftreten.

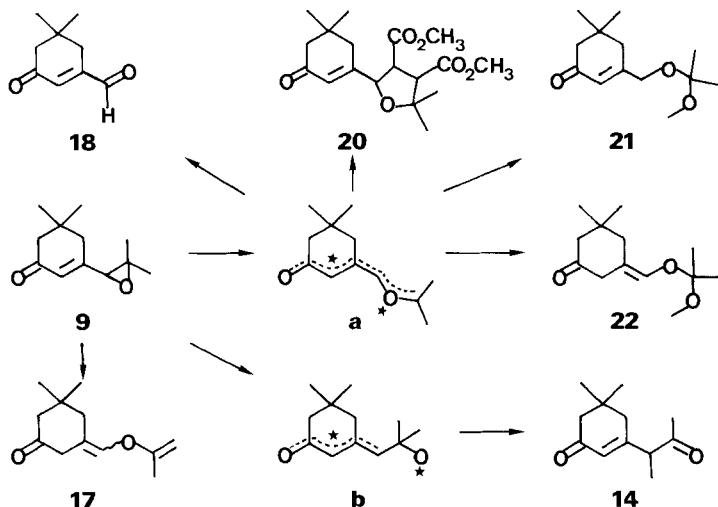
*1,4-Diketon **25**.* Von den strukturbelegenden Spektraldaten (s. exper. Teil) sei lediglich erwähnt, dass das unges. 1,4-Diketon **25** im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 250 nm ($\varepsilon = 14070$) aufweist und im $^1\text{H-NMR}$.-Spektrum für die Acetylgruppe ein *s* bei $2,30\text{ ppm}$ zeigt.

Aldehyde 18 und 19. Die Produkte **18** und **19** wurden chemisch mit dem Epoxyenon **9** verknüpft. So liefert **9** bei der Behandlung mit wässriger Perchlorsäure ein Diolgemisch **26** (s. *Schemata 1* und *2*), welches bei der Oxydation mit Natriumperjodat den Aldehyd **18** ergibt. Die Hydrierung von **26** (10proz. Pd/C) liefert das Diolgemisch **27**, aus welchem mit Perjodat unter oxydativer Spaltung der Aldehyd **19** erhalten wird.

4. Diskussion. – Bei der Wahl der Modellverbindung **9** (s. *Schemata 1* und *3*) wurde von der Frage ausgegangen, welchen Einfluss die sterische Beweglichkeit des Oxiranystems auf die Photochemie konjugierter γ,δ -Epoxyhexenone ausübt (vgl. Diskussion im *Abschnitt 1*). Wie die Ergebnisse der Photolysen von **9** (s. Tab. und *Schema 2*) im Vergleich zu denjenigen der α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxyketone **4** und **5** (s. *Schema 1* und Diskussion im *Abschnitt 1*) zeigen, kommt ein sterischer Effekt bei der $^1\pi,\pi^*$ -Anregung ($\lambda = 254$ nm) zur Geltung. Im Unterschied zu den konformativ wenig flexiblen konjugierten Epoxycyclohexenonen **4** und **5** kann die Verbindung **9** offenbar eine Konformation einnehmen, in der wie bei den Modellverbindungen **1–3** Voraussetzungen zur Photospaltung der C,C-Oxiranbindung gegeben sind. Schliesslich ist der Befund hervorzuheben, dass diese Photospaltung bei der $^1n,\pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm) nur in Spuren nachweisbar ist. In diesem ausgeprägt wellenlängenabhängigen Verhalten gleicht die γ,δ -Epoxyhexenonverbindung **9** ebenfalls den konjugierten Epoxyenonen **1–3¹** (s. *Schema 1*).

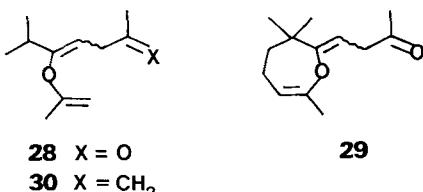
Das Auftreten einer Photospaltung der C,C-Oxiranbindung ist durch die Bildung der Produkte **17–22** und **24** (s. *Schemata 2* und *3*) belegt. So wird die Enolätherverbindung **17** aus **9** unter homosigmatropischer 1,5-Umlagerung eines

Schema 3



$\star = \bullet$ bzw. \oplus/\ominus

Schema 4



H-Atoms (Wanderung von C(ε) and C(α))¹⁰) gebildet. In Konkurrenz zu dieser Umlagerung erfährt **9** disrotatorische Spaltung des Epoxids unter Ausbildung eines Ketoniumylids **a** (s. Schema 3), welches photochemisch zum 1,4-Ketoaldehyd **18**¹¹) abgebaut wird. Wird die Photolyse in Gegenwart von Maleinsäure-dimethylester durchgeführt ($\lambda = 254$ nm), so bildet **a** unter Cycloaddition die diastereomeren Tetrahydrofuranverbindungen **20**¹²) aus. Schliesslich kann **a** in Methanol in Form der Additionsprodukte **21**¹³) (1,3-Addition) und **22** (1,5-Addition) abgefangen werden.

Die bei der Photolyse von **9** erhaltenen Produkte **14–16** sowie die Verbindungen **23** und **25** sind Folgeprodukte der Photospaltung der C(γ),O-Bindung des Epoxyenons **9**. Zunächst tritt vermutlich eine Zwischenstufe **b** (s. Schemata 2 und 3) auf, die sich zum δ -Ketoenon **14** umlagert, welches sich photochemisch zu den Verbindungen **15** (A + B) und **16** isomerisiert [13] und, wie schon im Abschnitt 2 (s. Tab., Anmerkungen d) und f)) erwähnt, in Methanollösung unter Zusatz von Na₂CO₃ und in Gegenwart von O₂ zu den Produkten **23** und **25** reagiert.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines: s. [9b]; bei der GC-Analyse wurde die Säule D [19] verwendet. (Temperaturprogramm: 7 Min. 110°, 10 Min. 150°.)

1. Herstellung von **9.** – 1.1. Überführung von **11** in **10** (unter Modifikation der Vorschrift [12]). Zur Vorlage von 6 g (0,25 mol) NaH in 50 ml abs. Tetrahydrofuran wurden 56 g (0,25 mol) Carboxymethylphosphonsäuretrithylester in 100 ml abs. Tetrahydrofuran (unter Ar) getropft, und das Reaktionsgut 3 Std. bei RT. gerührt. Es wurde die Lösung von 16,8 g (0,1 mol) **11** [11] in 80 ml abs. Tetrahydrofuran eingetragen und das Gemisch 65 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, mit NaCl gesättigt und in Äther aufgearbeitet, wobei die organische

- ¹⁰) Die Isomerisierung **9**→**17** findet Parallelen in den $^1\pi,\pi^*$ -induzierten Umwandlungen **1**→**28** [2], **2**→**29** [3] und **7**→**30** [9] (s. Schemata 1 und 4). Bei der Isolierung ergibt **17** teilweise unter Hydrolyse den 1,4-Ketoaldehyd **19**.
- ¹¹) Zur Photospaltung von Ketonium-yliden s. [18].
- ¹²) Unter den Bestrahlungsbedingungen isomerisiert sich Maleinsäure-dimethylester zu Fumarsäure-dimethylester, der sich ebenfalls an **a** anlagert (vgl. exper. Teil).
- ¹³) Unter säurekatalysierter Hydrolyse ergibt **21** das 1,4-Hydroxyketon **24** (s. Schema 2 und vgl. exper. Teil).

Phase mit 5proz. HCl-Lösung sowie mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen wurde. Die Säulenchromatographie¹⁴⁾ des Rohproduktes (46 g) an SiO₂ in Hexan/Äther 2:1 ergab 8,5 g (36%) **12** [12].

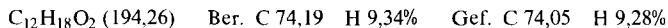
Die Vorlage von 7,2 g (30,25 mmol) **12** in 150 ml abs. Tetrahydrofuran wurde mit 35 ml (70 mmol) 2M Methylolithiumlösung in Äther (*Fluka, Buchs*) versetzt und das Reaktionsgut 3 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Aufarbeiten in Äther wurde das Rohprodukt, das ein Gemisch von **10** und **13** darstellte¹⁵⁾, in 20 ml Dimethylsulfoxid 10 Std. auf 140° erwärmt und vollständige Dehydratisierung von **13** zu **10** erhalten; Ausbeute an **10** 64% (3,45 g).

5,5-Dimethyl-3-(2'-hydroxy-2'-methyl-1'-propyl)-2-cyclohexen-1-on (**13**). Sdp. 90°/0,02 Torr. - UV. (0,1208 mg in 10 ml): 231 (16550). - UV. (1,8 mg in 2 ml): 334 (35), Endabsorption bis 400. - IR.: 3620w, 3460 br.w, 3040w, 2970s, 2945m, 2938mS, 2898m, 2870m, 1672s, 1625m, 1470m, 1460wS, 1452w, 1425w, 1412w, 1387m, 1370s, 1300m, 1282m, 1248m, 1134m, 1110w, 995w, 975w, 950w, 925w, 903m, 875w. - ¹H-NMR.: 1,02, 1,21 (2 s, 4 H₃C); 2,08 (s) und 2,25-2,4 (m). (6 H); 2,2 (s, w_{1/2}=4, HO-C(2')); 5,75 (s, w_{1/2}=4, H-C(2)). - MS.: 181 (M⁺ (C₁₂H₂₀O₂)-15,4), 178 (<1, M⁺-18), 163 (5), 139 (20), 138 (97), 123 (38), 96 (16), 83 (12), 82 (37), 67 (10), 59 (100), 55 (10), 54 (13), 53 (12), 43 (39), 41 (16).

5,5-Dimethyl-3-(2'-methyl-1'-propen-1'-yl)-2-cyclohexen-1-on (**10**) [10]. - IR.: 3035w, 2970s, 2950m, 2938mS, 2920m, 2900m, 2875m, 1670s, 1638m, 1608m, 1583w, 1470w, 1450s, 1427w, 1413w, 1389m, 1380m, 1370m, 1365w, 1347w, 1320m, 1305m, 1280m, 1250m, 1197w, 1185w, 1143w, 1120w, 1072w, 1052w, 998w, 980w, 910w, 905w, 882w, 868w. - MS.: 178 (77, M⁺ (C₁₂H₁₈O)), 163 (34), 135 (20), 122 (17), 121 (10), 107 (13), 95 (16), 94 (100), 93 (19), 91 (16), 83 (10), 79 (90), 77 (22), 55 (15), 41 (16).

1.2. *Epoxydierung von **10***. Bei der Epoxydierung von 4,7 g (26,4 mmol) wurden 5 g (29 mmol) m-Chlorbenzoopersäure im Zweiphasensystem (CHCl₃/wässerige 0,5M NaHCO₃-Lösung 1:1) nach dem Verfahren von *Andersen* [21] verwendet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 1:2 ergab 3,26 g (64%) **9**.

3-(1',2'-Epoxy-2'-methyl-1'-propyl)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**9**). Sdp. 100°/0,02 Torr. - UV. (0,084 mg in 5 ml): 233 (16860). - UV. (5 mg in 5 ml): 281 (105) Sch., 330 (41), Endabsorption bis 400. - IR.: 2990mS, 2970s, 2930m, 2900m, 2870m, 1679s, 1640m, 1470w, 1455w, 1430w, 1415w, 1388m, 1380m, 1370m, 1356m, 1320w, 1300m, 1275m, 1245m, 1193w, 1142w, 1110w, 1076w, 1038w, 995w, 930w, 915m, 905w, 873w, 856w, - ¹H-NMR.: 1,02, 1,06 (2 s, 2 H₃C-C(5)); 1,15, 1,38 (2 s, H₃C-C(2') und 3 H-C(3')); 2,12 (AB-System, v_A=2,0, v_B=2,24, J=18) und 2,14 (s), (2 H-C(4) und 2 H-C(6)); 3,09 (s, w_{1/2}=2, H-C(1')); 5,83 (m, w_{1/2}=3, H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 17,6, 24,6, 28,0, 28,2 (4 qa, 4 H₃C); 41,0, 51,4 (2 t, C(4) und C(6)); 63,8 (d, C(1')); 123,9 (d, C(2)); 33,7 (s, C(5)); 61,4 (s, C(2')); 157,0 (s, C(3)); 198,2 (s, C(1)). - MS.: 194 (3, M⁺ (C₁₂H₁₈O₂)), 179 (28), 166 (50), 165 (12), 151 (75), 149 (26), 137 (25), 123 (28), 110 (28), 109 (40), 95 (100), 93 (36), 91 (24), 83 (71), 81 (38), 79 (40), 77 (29), 67 (33), 55 (27), 52 (64), 43 (38), 41 (43).



2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. Photolysen von **9** mit Licht von $\lambda=254$ nm (Lampe A [9b]).

2.1.1. *In Pentan*. Eine Lösung von 500 mg (2,58 mmol) **9** in 100 ml Pentan wurde in der Anordnung I [9b] bis zu 97proz. Umsatz bestrahlt. Die zweimalige Säulenchromatographie an SiO₂ (*Merck, reinste*) in Hexan/Äther 2:1 ergab die Produkte⁷⁾: 7% **17**, 10% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 16% **14** und 6% **18** [14].

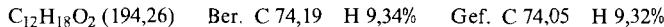
Daten von *5-(3'-Methyliden-2'-oxa-butyliden)-3,3-dimethyl-cyclohexanon* (**17**). Sdp. 80°/0,02 Torr. - UV. (0,129 mg in 10 ml): 215 (10200). - UV. (1,194 mg in 1 ml): 290 (123), 299 (127), 309 (107), 320 (60). - IR.: 3118w, 2990m, 2955s, 2920m, 2890m, 2865m, 2825m, 1720s, 1681s, 1665m, 1630m, 1465m, 1448m, 1420m, 1409m, 1388m, 1378m, 1370m, 1352m, 1330m, 1283s, 1265s, 1230s, 1217m, 1187s, 1170m, 1140s, 1120s, 1080m, 1010w, 961m, 907w. - ¹H-NMR.: 0,94 (s, 2 H₃C-C(3)); 1,84 (s, 3 H-C(4')); 2,0-2,2 (m, 2 H-C(2) und 2 H-C(4)); 2,93 (d, J=2, 2 H-C(6)); 3,92 (s, H₂C=C(3')); 6,04 (s-artiges m, H-C(1')). - ¹³C-NMR. (C₆D₁₂): 20,1 (qa, C(4')); 28,4 (2 qa, 2 H₃C-C(3)); 41,2, 43,2, 55,2 (3 t, 3 CH₂); 85,7 (t, H₂C=C(3')); 136,0 (d, C(1')); 34,3 (s, C(3)); 117,3 (s, C(5)); 158,8 (s, C(3')); 204,2 (s, C(1)). - MS.: 194 (100, M⁺ (C₁₂H₁₈O₂)), 179 (41), 161 (16), 152 (33), 151 (45), 137 (25).

¹⁴⁾ «Flash»-Verfahren s. [20].

¹⁵⁾ Zur Analytik wurde eine Probe mittels Säulenchromatographie (SiO₂; Hexan/Äther 1:3) aufgetrennt.

136 (18), 125 (14), 123 (11), 121 (25), 110 (38), 109 (45), 96 (24), 95 (81), 93 (30), 83 (69), 81 (34), 79 (17), 70 (52), 69 (24), 68 (15), 67 (59), 55 (45), 53 (22), 43 (69), 41 (83), 39 (55).

*Daten von 3-(*P*-Methylacetonyl)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (14).* Sdp. ca. 90%/0,01 Torr. - UV. (0,2954 mg in 25 ml): 233 (15105). - UV. (1,9 mg in 2 ml): 342 (57) Sch., 354 (39) Sch., 363 (16) Sch., Endabsorption bis 400. - IR.: 2965s, 2942m, 2900mS, 2875m, 1720s, 1675s, 1625m, 1468m, 1456m, 1450mS, 1425w, 1412m, 1388w, 1375m, 1370s, 1365m, 1355m, 1300m, 1280m, 1268m, 1252m, 1210w, 1188w, 1170m, 1150m, 1057w, 1018w, 995w, 950w, 905m, 875w. - ¹H-NMR.: 1,00 und 1,03 (2 s, 2 H₃C-C(5)); 1,21 (d, J=6, H₃C-C(1)); 2,06 (s, 3 H-C(3)); 1,9-2,3 (m, überdeckt durch s bei 2,06, 2 H-C(4) und 2 H-C(6)); 3,3 (qa, J=6, H-C(1)); 5,86 (m, s-artig, w_{1/2}=4, H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 14,0, 27,6, 28,3 (3 qa, 2 qa überlagert bei 28,3, 4 CH₃); 41,3, 50,9 (2 t, C(4) und C(6)); 55,0 (d, C(1)); 126,5 (d, C(2)); 33,4 (s, C(5)); 160,5 (s, C(3)); 199,0, 206,2 (2 s, C(1) und C(2')). - MS.: 194 (19, M⁺ (C₁₂H₁₈O₂)), 179 (10), 153 (11), 152 (100), 137 (37), 96 (12), 95 (10), 43 (44), 41 (10).



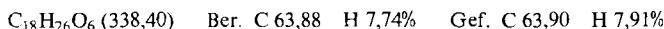
Daten von 3-Formyl-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (18) [14]. Sdp. 65%/0,02 Torr. - IR.: 2958m, 2925w, 2880wS, 2865w, 2815m, 2710w, 1690s, 1465w, 1450wS, 1425w, 1410w, 1382w, 1368m, 1312w, 1292m, 1270m, 1252w, 1233m, 1180w, 1108s, 1000w, 988w, 942w, 920w, 905m, 868w, 855w, 685m.

2.1.2. *In Acetonitril.* Eine Lösung von 437 mg (2,25 mmol) **9** wurden analog zu 2.1.1 bestrahlt (Umsatz: 68%), und das Rohprodukt wie unter 2.1.1 aufgearbeitet. Produktenverteilung⁷: 34% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 31% **14** sowie Spuren von **18** [14].

2.1.3. *In Acetonitril/Wasser 3:5.* Eine Lösung von 397 mg (2,05 mmol) **9** in 30 ml Acetonitril und 50 ml Wasser wurde analog zu 2.1.1 bestrahlt (Umsatz: 97%). Nach dem Entfernen der Lösungsmittel (azeotrope Destillation mit Benzol) wurde das Rohprodukt an SiO₂ (Merck, «reinst») in Hexan/Äther 4:1 chromatographiert¹⁴). Produktenverteilung⁷: 58% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 7% **14**, 7% **19** [15] und 2% **16** [13]. - *Daten von 3-Formyl-5,5-dimethyl-1-cyclohexanon (19)* [15]. Sdp. 70%/0,03 Torr. - IR.: 2958s, 2925m, 2865w, 2842w, 2810w, 2705w, 1718s, 1467w, 1455w, 1418w, 1389w, 1378w, 1306w, 1288w, 1262m, 1242m, 1225m, 1072w, 952w, 885w.

2.1.4. *In Acetonitril unter Zusatz von Maleinsäuredimethylester.* Eine Lösung von 626 mg (3,23 mmol) **9** und 4,65 g (32,3 mmol) Maleinsäuredimethylester in 100 ml Acetonitril wurde analog zu 2.1.1 bestrahlt (Umsatz von **9**: ca. 100%). Die im Rohprodukt enthaltenen Mengen an Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester wurden destillativ entfernt (T<70%/0,03 Torr) und der Rückstand an SiO₂ (Merck, «reinst») in Hexan/Äther 1:1 chromatographiert. Neben 36% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13] und 5% **14** wurden 28% **20** (**A+B**) ((8:3)-Gemisch) erhalten. Mehrfache Umkristallisation aus Äther/Pentan ergab **20A** in 90proz. Isomerenreinheit.

Daten von 3-(5',5'-Dimethyl-3',4'-bis(methoxycarbonyl)-2'-tetrahydrofuryl)-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on, Isomer A (Isomerenreinheit ca. 90% (**20**)). - UV. (0,297 mg in 10 ml): 230 (12520). - IR. (CHCl₃): 3035w, 2995mS, 2980mS, 2955m, 2940mS, 2870w, 1738s, 1665s, 1635m, 1462m, 1439s, 1412w, 1389m, 1372s, 1336m, 1300m, 1280s, 1172s, 1147m, 1060m, 1012m, 908w, 890w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,05, 1,06 (2 s, 2 H₃C-C(5)); 1,18, 1,48 (2 s, 2 H₃C-C(5')); 2,1-2,3 (m, 2 H-C(4) und 2 H-C(6)); 3,2-3,6 (m, H-C(3') und H-C(4')); 3,68, 3,70 (2 s, H₃COOC-C(3') und H₃COOC-C(4')); 4,56 (d, leicht verbreitert, J=8, Einstrahlung bei 3,4 ppm führt das d in ein br. s mit w_{1/2}=6, H-C(2)); 6,06 (m, H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 25,2, 27,7, 28,6, 28,7 (4 qa, 4 CH₃); 52,2, 52,5 (2 qa, H₃CO-CO-C(3') und H₃CO-CO-C(4')); 38,9, 51,5 (2 t, t bei 51,5 überlagert durch d, C(4) und C(6)); 51,5, 57,8 (2 d, C(3') und C(4')); 81,6 (d, C(2)); 125,0 (d, C(2)); 33,6 (s, C(5)); 83,0 (s, C(5')); 159,4 (s, C(3)); 170,7, 171,5 (2 s, CO-C(3') und CO-C(4')); 199,8 (s, C(1)). - MS.: 339 (21, M⁺+1), 338 (100, M⁺ (C₁₈H₂₆O₆)), 307 (20), 306 (31), 292 (9), 279 (14), 278 (43), 263 (22), 247 (17), 223 (11), 222 (26), 221 (11), 219 (11), 196 (12), 195 (10), 194 (13), 165 (12), 164 (10), 163 (68), 127 (31), 115 (12), 95 (21), 83 (20), 67 (23), 59 (16), 43 (18), 41 (17).



Daten des Isomers B. - ¹H-NMR. (Subtraktionspektrum eines Gemisches mit Isomer A): 1,01 (s, 2 H₃C-C(5)); 1,16, 1,58 (2 s, 2 H₃C-C(5)); 4,81 (d, J=10, H-C(2')).

2.1.5. *In Methanol.* Eine Lösung von 708 mg (3,65 mmol) **9** in 100 ml Methanol¹⁶) wurde unter Zusatz von wenig Na₂CO₃ analog zu 2.1.1 bestrahlt (Umsatz von **9**: 90%). Die Säulenchromatographie¹⁴)

¹⁶⁾ Das Lösungsmittel wurde zuvor mit Komplexon III versetzt und über Na₂CO₃ destilliert.

(SiO_2 ; Hexan/Äther 2:1) ergab neben Mischfraktionen 12% **22** ((4:1)-Gemisch von Konfigurationsisomeren). Erneute Säulenchromatographie der Gemische (SiO_2 ; Hexan/Äther 1:3) ergab 3% **23** [16] sowie 15% **21** ((4:1)-Gemisch mit **24**), 24% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 16% **14**, 1% **18** [14] und 2% **24** (Hydrolyseprodukt von **21**).

Daten von 3-Äthyl-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (23) [16]. - IR.: 2960s, 2935s, 2890sS, 2878s, 2865sS, 2818m, 1665s, 1630s, 1462s, 1425m, 1420m, 1412m, 1388m, 1379s, 1341w, 1298s, 1279s, 1249m, 1239mS, 1186w, 1148m, 1120m, 1067w, 1050w, 995w, 940w, 904s, 876w, 868w, 848w. - MS.: 152 (24, M^+ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)), 137 (3), 109 (6), 96 (100), 95 (9), 81 (16), 68 (9), 67 (13), 41 (10).

Daten von 5,5-Dimethyl-3-(3',3'-dimethyl-2',4'-dioxo-pentyl)-2-cyclohexen-1-on (21) (im (4:1)-Gemisch mit **24**). - IR.: 2992m, 2959s, 2890m, 2828m, 1670s, 1380s, 1370s, 1183s, 1151s, 1123s, 1078s, 1051s. - $^1\text{H-NMR}$. (Subtraktionspektrum zu **24**): 1,02 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,30 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 2,14 (br. s, 2 $\text{H}-\text{C}(4)$ und 2 $\text{H}-\text{C}(6)$); 3,09 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(5')$); 3,90 (s-artiges m, $w_{1/2}=4$, 2 $\text{H}-\text{C}(1')$); 5,92-6,02 (m, $w_{1/2}=6$, $\text{H}-\text{C}(2)$). - MS.: 194 (20, $M^+ - 32$), 179 (25), 154 (43), 98 (100), 43 (46), 42 (79), 41 (73).

Daten von 3,3-Dimethyl-5-(3',3'-dimethyl-2',4'-dioxo-pentyliden)-1-cyclohexanon ((4:1)-Gemisch von Konfigurationsisomeren) (22). Sdp. 110°/0,03 Torr. - UV. (0,138 mg in 10 ml): 221 (4750) Sch. - UV. (2,746 mg in 2 ml): 283 (247), 290 (198), 299 (161), 309 (140), 320 (87). Endabsorption bis 400. - IR.: 2990s, 2959s, 2925sS, 2885m, 2865m, 2830m, 1715s, 1675s, 1465m, 1456mS, 1434m, 1420m, 1410m, 1383s, 1375s, 1368s, 1338m, 1262sS, 1255s, 1218s, 1182s, 1152m, 1131s, 1110s, 1060s, 992w, 942m, 908w, 880m, 840m. - $^1\text{H-NMR}$.¹⁷: 0,92 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 1,02 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$); 1,9-2,3 (m, 2 $\text{H}-\text{C}(2)$ und 2 $\text{H}-\text{C}(4)$); 2,91 (s, $w_{1/2}=3$, 2 $\text{H}-\text{C}(6)$); 3,09 (s, 3 $\text{H}-\text{C}(5)$); 6,06 (s-artiges m, $\text{H}-\text{C}(1')$). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 24,7, 28,1 (2 qa, je 2 qa überlagert, 4 CH_3); 48,9 (qa, $\text{C}(5')$); 41,3, 43,0, 55,1 (3 t, $\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$ und $\text{C}(6)$); 133,7 (d, $\text{C}(1')$); 34,6 (s, $\text{C}(3)$); 101,6, 112,2 (2 s, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(3')$); 209,1 (s, $\text{C}(1)$). - MS.: 226 (ca. 1, M^+ ($\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$)), 194 (4), 152 (14), 126 (41), 125 (13), 121 (12), 111 (14), 109 (17), 98 (10), 97 (13), 96 (20), 95 (16), 93 (11), 83 (49), 73 (51), 72 (42), 70 (23), 69 (34), 68 (19), 67 (18), 57 (34), 56 (29), 55 (64), 53 (14), 43 (52), 42 (76), 41 (100).

Daten von 3-Hydroxymethyl-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (24). Sdp. 130°/0,01 Torr. - UV. (0,205 mg in 10 ml Äthanol): 236 (10820). - UV. (8 mg in 10 ml Äthanol): 308 (39). - IR. (CHCl_3): 3603w, 3400 br.m, 2990mS, 2957s, 2930mS, 2870m, 2818w, 1660s, 1462m, 1450m, 1439m, 1425m, 1410m, 1390m, 1371m, 1355mS, 1301m, 1280m, 1142m, 1120s, 1044m, 998w, 968w, 904m, 862w. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,02 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 2,12 (s, $w_{1/2}=4$) und 2,24 (s) (2 $\text{H}-\text{C}(4)$ und 2 $\text{H}-\text{C}(6)$); 1,7-2,4 (HOCH_2 , überlagert durch s bei 2,12 und 2,24); 4,2 (s, $w_{1/2}=4$, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(3)$); 6,12 (m, $\text{H}-\text{C}(2)$). - MS.: 154 (42, M^+ ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$))), 152 (2), 139 (9), 138 (11), 125 (28), 121 (11), 98 (100), 97 (21), 70 (22), 69 (21), 67 (22), 55 (18), 43 (12), 42 (19), 41 (22).



2.2. *Photolysen von **9** mit Licht von $\lambda \geq 280 \text{ nm}$* (Lampe B [9b], Pyrexfilter). - 2.2.1. *In Pentan*. Die Lösung von 584 mg (3,01 mmol) **9** in 100 ml Pentan wurde in der Anordnung I [9b] bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹⁴ (SiO_2 ; Hexan/Äther 2:1) ergab neben 21% **17** polare Mischfraktionen, die nochmals an SiO_2 (Merck, «reinst») chromatographiert (Hexan/Äther 1:1) wurden. Die Auswaage der Fraktionen ergab in Verbindung mit der $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und GC-Analyse als Produktverteilung: 21% **17**, 5% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 15% **14**, 2% **19** [15] und Spuren **18** [14].

2.2.2. *In Acetonitril*. Die Lösung von 50 mg (0,26 mmol) **9** in 5 ml Acetonitril wurde in der Anordnung III [9b] unter vollständiger Umsetzung von **9** bestrahlt. Die Chromatographie des Rohproduktes an SiO_2 (Merck, «reinst») in Hexan/Äther 1:1 ergab als Produktbild (Produktanalyse analog 2.2.1): 9% **17** und 77% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13].

2.2.3. *In Methanol*. Eine Lösung von 546 mg (2,81 mmol) **9** in 70 ml Methanol¹⁶) wurde unter Zusatz von ca. 20 mg Na_2CO_3 analog zu 2.2.1 bestrahlt (Umsatz von **9**: 92%). Die Säulenchromatographie¹⁴ des Rohproduktes (SiO_2 ; Hexan/Äther 2:1; Produktanalyse analog zu 2.2.1) ergab die Produktverteilung: 69% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 8% **14**, 3% **21**, 8% **23** [16] sowie Spuren von **24**.

2.3. *Photolysen von **9** mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$* (Lampe B [9b], Filterlösung A [22]). - 2.3.1. *In Acetonitril*. Eine Lösung von 500 mg (2,58 mmol) **9** in 100 ml Acetonitril wurde in der Anordnung I

¹⁷) Zwei zusätzliche Signale, ein s bei 2,7 und ein s-artiges m bei 6,15 ppm, verweisen auf das Vorliegen eines Isomers.

[9b] bis zu 92proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes (SiO_2 ; Hexan/Äther 1:1; Produktanalyse analog zu 2.2.1) ergab die Produktverteilung: 2% **17**, 61% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 22% **14** sowie Spuren von **18** [14].

2.3.2. In Methanol. Eine Lösung von 176 mg (0,91 mmol) **9** in 20 ml Methanol¹⁶) wurde mit ca. 10 mg Na_2CO_3 versetzt und in der Anordnung III [9b] bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt. Die Säulenchromatographie¹⁴⁾ des Rohproduktes an SiO_2 in Pentan/Äther 1:1 ergab die Produktverteilung⁷⁾: 8% **23**, 1% **21**, 1% **24**, 8% **14** sowie 37% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13].

2.4. Photolysen von 14 in Methanol. - **2.4.1. Mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$** (Lampe A [9b]). Eine Lösung von 25 mg (0,13 mmol) **14** in 5 ml Methanol¹⁶) wurde unter Zusatz von ca. 5 mg Na_2CO_3 in der Anordnung III [9b] bestrahlt (Umsatz von **14**: 72%). Die Säulenchromatographie (SiO_2 (Merck, «reinst»); Hexan/Äther 1:1; Produktanalyse analog 2.2.1) ergab: 60% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 32% **23** [16] sowie Spuren von **16** [13] und **25**.

2.4.2. Mit Licht von $\lambda \geq 347 \text{ nm}$ (Lampe B [9b], Filterlösung A [22]). Eine Lösung von 30,1 mg (0,16 mmol) **14** in 3 ml Methanol¹⁶) wurde unter Zusatz von ca. 3 mg Na_2CO_3 wie unter 2.4.1 bestrahlt (Umsatz von **14**: 90%) und aufgearbeitet. Produktbild: 26% **15** (**A+B**) ((1:1)-Gemisch) [13], 11% **23** [16] und 11% **25**.

Daten von 3-Acetyl-5,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-on (25). Sdp. 70°/0,02 Torr. - UV. (0,463 mg in 50 ml): 240 (14070). - UV. (0,625 mg in 1 ml): 271 (80), 330 (53). - IR.: 3000w, 2960s, 2930m, 2890mS, 2865m, 1685s, 1468w, 1450w, 1425m, 1410m, 1388w, 1369m, 1350m, 1312w, 1293m, 1275w, 1255w, 1218s, 1172w, 1140w, 992w, 905w. - $^1\text{H-NMR}$.: 1,03 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 2,2 (s) und 2,34 (m, überdeckt durch s bei 2,34 von $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(3)$), (2 H-C(4) und 2 H-C(6) oder v.v.); 2,34 (s, $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}(3)$); 6,44 (t, $J=2$, H-C(2)). - MS.: 166 (70, M^+ ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$)), 151 (12), 138 (12), 123 (21), 110 (100), 109 (12), 96 (13), 95 (14), 68 (10), 67 (85), 55 (10), 43 (63), 41 (14), 39 (23).

3. Weitere Versuche. - **3.1. Hydrolyse von 21.** Zur Vorlage von 136 mg eines (3:1)-Gemisches ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse) von **21** (ca. 0,5 mmol) und **9** (ca. 0,16 mmol) in 3 ml Dioxan und 2 ml Wasser wurden 54 mg Oxalsäure gegeben. Das Reaktionsgut wurde 5 Std. bei RT. gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie¹⁴⁾ (SiO_2 ; Hexan/Äther 1:1) ergab 50 mg (72%) **24** und 32 mg (ca. 100%) **9**.

3.2. Hydrolyse von 22. Die Lösung von 17,6 mg (0,07 mmol) **22** in 0,5 ml Tetrahydrofuran und 0,5 ml 5proz. wässriger Salzsäure wurde 12 Std. bei RT. gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes (SiO_2 , Merck, «reinst»; Hexan/Äther 2:1) ergab 5,8 mg (57%) **19** [15].

3.3. Hydrolyse von 17. Die Lösung von 34 mg **17** (ca. 80proz., 0,14 mmol) in 1 ml Äther und 1 ml 10proz. wässriger Perchlorsäure wurde 30 Min. bei RT. gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie an SiO_2 (Merck, «reinst») in Pentan/Äther 1:1 ergab 9,3 mg (43%) **19** [15].

3.4. Herstellung von 23 und 25 aus 14. - a) In eine Lösung von 21 mg (0,11 mmol) **14** in 3 ml Methanol¹⁶) wurden einige Kristalle (ca. 3 mg) Na_2CO_3 gegeben, unter Röhren während 13 Std. Sauerstoff in das Reaktionsgut eingeleitet und das Reaktionsgut in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie (SiO_2 , Merck, «reinst»; Hexan/Äther 1:1) ergab neben 20% Reaktant **14**, 23% **23** und 28% **25**. - b) Gemäß a) wurden 12,9 mg (0,66 mmol) **14** unter Ausschluss von Sauerstoff umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog a) und ergab 3,6 mg (36%) **23**. - c) Parallel zu a) und b) wurden 21 mg (0,11 mmol) **14** in 3 ml Methanol 19 Std. unter Sauerstoff ohne Zusatz von Na_2CO_3 gerührt; **14** lag unverändert vor.

3.5. Herstellung von 18 und 19 aus 9. - **3.5.1. Hydrolyse von 9.** Bei 0° wurden zur Vorlage von 524 mg (2,70 mmol) **9** in 20 ml Dioxan und 10 ml Wasser 12 ml 5proz. Perchlorsäure gegeben und das Gemisch 12 Std. bei RT. gerührt. Nach der Aufarbeitung in Äther ergab die Säulenchromatographie¹⁴⁾ (SiO_2 ; Hexan/Äther 1:3) 423 mg (71%) **26**.

Daten von 5,5-Dimethyl-3-(1',2'-dihydroxy-2'-methylpropyl)-2-cyclohexen-1-on (Diastereomeren-gemisch) (26). Smp. 120° (Äther/Pentan). - UV. (0,082 mg in 5 ml Äthanol): 242 (13060). - UV. (2,35 mg in 2 ml Äthanol): 317 (63). - IR. (CHCl_3): 3610m, 3560m, 3430 br.m, 2995mS, 2960s, 2938m, 2865m, 1660s, 1468m, 1452mS, 1422wS, 1410m, 1390s, 1372s, 1348m, 1300s, 1281m, 1145m, 1115s, 1042m, 995m, 965w, 958w, 903w, 880w, 860w. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,02, 1,04 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 1,17, 1,28 (2 s, 3 H-C(3') und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 2,22, 2,35 (3 s, 2 s überlagerl. bei 2,35, 2 H-C(4), 2 H-C(6)

und HO–C(2')); 3,03 (*d*, $J=4,5$, HO–C(1')); 3,95 (*d*, $J=4,5$, H–C(1')); 6,02 (*s*, $w_{1/2}=3$, H–C(2)). – MS.: 179 (2, $M^+ - 33$), 154 (100, $M^+ - 58$), 139 (4), 125 (11), 83 (13), 70 (8), 59 (53), 43 (12), 41 (16).



3.5.2. Hydrierung von 26. Zusammen mit 5 mg 10proz. Pd/C wurden 60 mg (0,28 mmol) **26** in 5 ml Äthanol 12 Std. unter H₂-Atmosphäre gerührt. Die Säulenchromatographie (SiO₂, Merck, «reinst»; Hexan/Äther 1:3) des Rohproduktes ergab 52 mg (86%) **27**.

Daten von 3,3-Dimethyl-5-(1',2'-dihydroxy-2'-methylpropyl)-1-cyclohexanon (Diastereomeren-gemisch) (**27**). Smp. 108° (aus Äther). – UV. (0,739 mg in 1 ml Äthanol): 283 (40). – IR. (CHCl₃): 3610*m*, 3550*m*, 3460 br.*m*, 2960*s*, 2930*s*, 2900*mS*, 2870*m*, 1700*s*, 1467*m*, 1390*m*, 1370*s*, 1270*m*, 1076*m*, 1064*m*, 1035*m*, 997*w*, 982*w*, 951*m*. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,88, 1,06 (2 *s*, 2 H₃C–C(3)); 1,22, 1,26 (2 *s*, 3 H–C(3)) und H₃C–C(2')); 1,0–2,6 (Signalhaufen, 7 H und HO–C(2')); 2,70, 2,73 (2 *d*, $J=6$ bzw. $J=7$, HO–C(1')); 3,18, 3,28 (2 *d* \times *d*, $J_1=7$, $J_2=1,5$ bzw. $J_1=6$, $J_2=1$, H–C(1')). – MS.: 214 (<1, M^+ (C₁₂H₂₂O₃)), 156 (30), 141 (83), 125 (22), 99 (29), 98 (100), 83 (17), 82 (17), 81 (24), 59 (75), 57 (14), 55 (22), 43 (55), 41 (28).



3.5.3. Oxydative Spaltung von 26. Die Lösung von 44 mg (0,21 mmol) **26** und 54 mg (0,25 mmol) Natriumperjodat in 4 ml Methanol und 1 ml Wasser wurde 3 Std. bei RT. gerührt. Es wurde mit Wasser verdünnt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie (SiO₂, Merck, «reinst»; Hexan/Äther 1:1) ergab 29 mg (90%) **18** [14].

3.5.4. Oxydative Spaltung von 27. Analog zu 3.5.3 wurden 40 mg (0,19 mmol) **27** und 48 mg (0,22 mmol) Natriumperjodat umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte ebenfalls nach 3.5.3 und ergab 11 mg (37%) **19** [15].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 118. Mitt. K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 64, 97 (1981).
- [2] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 59, 1253 (1976).
- [3] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 60, 2968 (1977).
- [4] A. P. Alder & H. R. Wolf, Helv. 58, 1048 (1975).
- [5] K. Tsutsumi & H. R. Wolf, Helv. 63, 2370 (1980).
- [6] A. K. Dey & H. R. Wolf, Helv. 61, 626 (1978).
- [7] J. A. Saboz, T. Jizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 51, 1362 (1968).
- [8] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 64, 198 (1981).
- [9] a) A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 59, 907 (1976); Helv. 61, 2681 (1978); b) Helv. 63, 1833 (1980).
- [10] H. Ueda, K. Takeo, P. L. Tsai & C. Tatsumi, Agric. Biol. Chem. 30, 1004 (1966).
- [11] R. L. Frank & H. K. Hall, J. Am. Chem. Soc. 72, 1645 (1950).
- [12] J. Khazarian, S. Geribaldi, L. Ferrero, M. Rouillard & M. Azzaro, J. Org. Chem. 43, 1817 (1978).
- [13] H. Eichenberger, K. Tsutsumi, G. de Weck & H. R. Wolf, Helv. 63, 1499 (1980).
- [14] H. Strickler & J. Becker (G. Ohloff, Offenlegungsschrift DT 2457158 vom 12.6.1975).
- [15] T. Sato, S. Yoshii, T. Imamura, K. Hasegawa, M. Miyahara, S. Yamamura & O. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 2714 (1977).
- [16] N. F. Firrell & P. W. Hickmott, J. Chem. Soc. C 5, 716 (1970).
- [17] E. T. Denisov, N. J. Miskevick & V. E. Agabekov, in 'Liquid-Phase Oxidation of Oxygen-Containing Compounds', Consultants Bureau, N.Y. (1977), S. 100.
- [18] K. N. Houk, N. G. Rondan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gandour & G. W. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 102, 1504 (1980).
- [19] J. Berger, M. Yoshioka, M. P. Zink, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 63, 154 (1980).
- [20] W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).
- [21] W. K. Anderson & T. Veysoglu, J. Org. Chem. 38, 2267 (1973).
- [22] M. Yoshioka, K. Ishii & H. R. Wolf, Helv. 63, 571 (1980).