

## 10. Vitamin-B<sub>12</sub>-katalysierte C,C-Bindungsverknüpfung: Synthese von Jasmonaten *via* sequentielle Radikal-Reaktion

von Stephan Busato<sup>1)</sup> und Rolf Scheffold\*

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestr. 3, CH-3012 Bern

(4. XI. 93)

---

### Vitamin-B<sub>12</sub>-Catalyzed C,C-Bond Formation: Synthesis of Jasmonates *via* Sequential Radical Reaction

The Cbl-catalyzed electroreduction of 3-(2'-bromo-1'-ethoxyethoxy)cyclopenten (**1a**) in presence of 1-cyanovinyl-acetate (**8**) gave, in a sequential radical reaction (5-*exo-trig*-cyclization of **1a** followed by addition to **8**), 1-cyano-2-(2'-ethoxy-hexahydro-2*H*-cyclopenta[*b*]furan-4'-yl)ethyl acetate (**10a**). This intermediate was transformed to methyl jasmonate (**7**; four steps) and epituberolide (**9**; three steps) in 20 and 31 % yield, respectively, from cyclopent-2-en-1-ol.

---

**Einleitung.** – Sequentielle Radikal-Reaktionen erlauben den stereospezifischen Aufbau von Kohlenstoff-Gerüsten unter Knüpfung mehrerer C,C-Bindungen in einem Arbeitsgang (s. [1] für eine neuere Übersicht über Radikal-Reaktionen in der organischen Chemie). Ein vielseitig anwendbares Motiv ist die radikalische 5-*exo*-Cyclisierungs/Additionssequenz, ausgehend von 2-Allyloxy-1-halogenoalkanen in Gegenwart radikophiler Reagentien [2]. *Schema 1* zeigt Beispiele der Synthese von 2*H*-Cyclopenta[*b*]furanen aus dem Halogenoacetal **1**. Das intermediäre Radikal **2** wird dabei bevorzugt von der *exo*-Seite des Bicyclus abgefangen, je nach Reaktionsbedingungen und radikophilem Reagens unter H-Transfer zu **3** [3], mit einem Metall-Komplex unter Dehydrometallierung zu **4** [4], mit *t*-BuNC zum Nitril **5** [5] oder durch konjugate Addition an aktivierte Olefine [6] – beispielsweise an Methylacrylat – zu **6** [7]. Diese Folgereaktionen entsprechen Kettenverlängerungen von **2** um null, ein bzw. drei oder mehrere C-Atome.

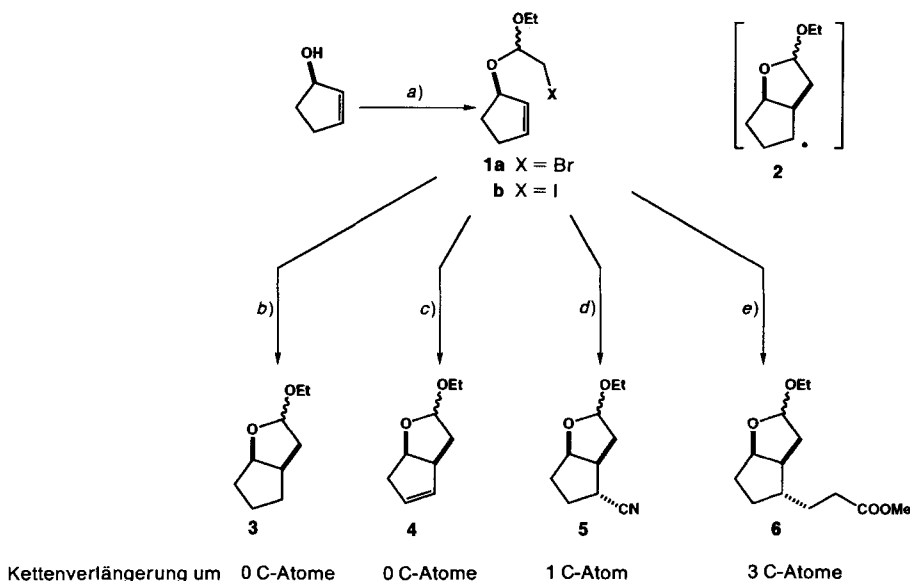
Zur Synthese von Methyl-jasmonat (**7**)<sup>2)</sup> aus dem Bromoacetal **1a** ist ein radikophiler Baustein einzusetzen, der sich nach erfolgter Addition einfach zur gewünschten Essigsäure-Seitenkette umwandeln lässt. Das leicht zugängliche 1-Cyanovinyl-acetat (**8**) [12] scheint beide Bedingungen zu erfüllen und damit C<sub>2</sub>-Bausteinen wie Nitroethylen und Vinylsulfonen [13] überlegen zu sein.

---

<sup>1)</sup> Teil der Dissertation von S. B., Universität Bern, 1993. Ein Teil der hier publizierten Ergebnisse wurde von S. B. an der Herbstversammlung der Neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern, 16.10.1992, vorgetragen.

<sup>2)</sup> Infolge seiner grossen Bedeutung als Komponente von Parfüm-Mischungen [8] sind zahlreiche Synthesen von Methyl-jasmonat (**7**) und seinen Konfigurationsisomeren publiziert worden. Arbeiten bis ca. 1990 sind in [9] zusammengefasst. Für spätere Arbeiten s. [10] (Racemat) und [11] (EPC-Synthese).

Schema 1. Kettenverlängerungen am Radikal 2



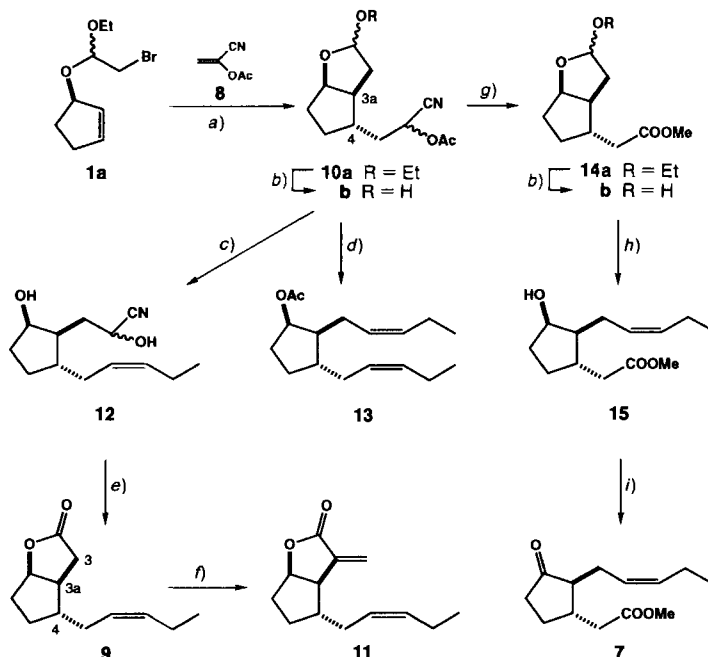
a) Ethyl-vinyl-ether, NBS (für **1a**) bzw. NIS (für **1b**) [4] [5]. b)  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , kat. 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (= AIBN) [3]. c)  $\text{NaBH}_4$ , kat. Vitamin  $\text{B}_{12a}$  [4]. d)  $t\text{-BuNC}$ ,  $\text{NaCNBH}_3$ , kat.  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ , kat. AIBN [5]. e) Methyl-acrylat, Zn,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , kat. Vitamin  $\text{B}_{12a}$  [7].

Diese Arbeit beschreibt die sequentielle Radikal-Reaktion/Cyclisierung von **1a**, gefolgt von Addition an **8**, und die Umwandlung des Addukts in Methyl-jasmonat (**7**) und 4-Epituberolid (**9**)<sup>3)</sup> (Schema 2).

**Synthesen.** – Die Synthesen gingen aus von racemischen Cyclopent-2-en-1-ol [16], das sich nach bekannter Methode mit Ethyl-vinyl-ether und *N*-Bromosuccinimid (NBS) [4] quantitativ zum Bromoacetal **1a** umsetzen liess. Für die Vitamin- $\text{B}_{12}$ -katalysierte sequentielle Radikal-Reaktion wurde eine Lösung von **1a** in 0,3M  $\text{LiClO}_4/\text{DMF}$  in Gegenwart von Hydroxocob(III)alamin-hydrochlorid (= Vitamin  $\text{B}_{12a}$  =  $\text{OH-Cbl} \cdot \text{HCl}$ ;  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Equiv. bzgl. **1a**) und zwei Equiv. **8** [12] bei 30–35° in einer elektrochemischen H-Typ-Zelle an einer Kohlenstoff-Kathode bei einem konstanten Potential von –1,1 V (vs. SCE) unter Belichtung mit sichtbarem Licht elektrolysiert (Schema 2), wobei weitere 2 Equiv. **8** im Verlauf der Reaktion mit einer Spritzenpumpe zugegeben wurden. Nach Extraktion, Abdestillieren von überschüssigem **8** und Chromatographie wurde das Cyanhydrin-acetat **10a** als Gemisch mindestens dreier Diastereoisomeren (GC,  $^{13}\text{C}$ -NMR), die sich in der Konfiguration der Acetal- und Cyanhydrin-acetat-Gruppen unterscheiden, in 63% Ausbeute isoliert<sup>4)</sup>.

<sup>3)</sup> Tuberolid ist eine wichtige Spurenkomponente (< 0,1%) des 'Absolue' der Tuberose-Pflanze *Polianthes tuberosa* L., das ein wertvolles Parfüm-Material darstellt [14]. Für die Synthese s. [15].

<sup>4)</sup> Die Reduktion von **1a** und **8** in Gegenwart von katalytischen Mengen Vitamin  $\text{B}_{12a}$  mit  $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$  in DMF oder mit  $\text{NaBH}_4$  in EtOH ergab in unseren Händen praktisch kein Produkt.

Schema 2. *Jasmonat-Synthesen ausgehend von 1a* (nur ein Enantiomer gezeigt)

a) Elektrolyse bei  $-1,1$  V (vs. SCE) in  $0,3M$   $LiClO_4/DMF$  in Gegenwart von Vitamin  $B_{12a}$  ( $0,75$  mol-%) und 4 Equiv. **8**,  $h\nu$ ,  $30-35^\circ$  (63%). b) 1,5% HCl, THF, RT. c) Zugabe von 2,1 Equiv. Triphenyl(propylyden)phosphoran zu **10b**, THF,  $-78^\circ \rightarrow RT.$ , saure Aufarbeitung (57% bzgl. **10a**). d) Zugabe von **10b** zu 4 Equiv. Triphenyl(propylyden)phosphoran, THF,  $-78^\circ \rightarrow RT.$ , saure Aufarbeitung (55% bzgl. **10a**). e)  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $0^\circ \rightarrow RT.$  (87%). f) 1) 'Magnesium-methyl-carbonat' (MMC), DMF,  $140^\circ$ ; 2) *N,N*-Dimethylmethylidenammonium-iodid, MeCN, Rückfluss (100% bei 14% Umsetzung). g)  $MnO_2$ , NaCN, MeOH, RT. (81%). h) Zugabe von **14b** zu 2,1 Equiv. salz-freiem Triphenyl(propylyden)phosphoran, THF,  $-78^\circ \rightarrow RT.$ , saure Aufarbeitung (50% bzgl. **14a**). i) Pyridinium-dichromat,  $CH_2Cl_2$ , RT. (79%).

Hydrolyse von **10a** zum Lactol **10b** – eine Verbindung mit zwei potentiellen Aldehyd-Funktionen – und anschliessende *Wittig*-Reaktion (Zugabe von 2,1 Equiv. Triphenyl(propylyden)phosphoran zu **10b**) lieferte nach saurer Aufarbeitung eine Substanz in 57% Ausbeute (bzgl. **10a**), die nach *Jones*-Oxidation nicht – wie erwartet – Jasmonsäure, sondern in 87% Ausbeute das geruchlose 4-Epituberolid (**9**) ((*Z*)/(*E*) 93:7 (GC)) ergab. Zur Bestimmung der Konfiguration an C(3a) bzw. C(4) von **9** mittels NOE-Untersuchungen wurden die spektroskopisch störenden H an C(3) durch Umsetzen zum  $\alpha$ -Methylidenlacton **11** substituiert. Dies geschah durch Carboxylierung von **9** mit 'Magnesium-methyl-carbonat' (MMC) und anschliessende Umsetzung mit *N,N*-Dimethylmethylidenammonium-iodid (14% Ausbeute, 86% nicht umgesetztes **9**) [17]. Das Ausbleiben eines NOE-Effektes zwischen H–C(3a) und H–C(4) bestätigte die 3a,4-*trans*-Konfiguration von **11** und damit die von Epituberolid (**9**; Spektren von Tuberolid s. [15]).

Zur Interpretation dieses Befundes nehmen wir an, dass vorgängig dem Olefinierungs-schritt deprotoniertes **10b** offenbar Gleichgewichtsreaktionen eingeht, die formal unter Wanderung der CN-Gruppe und Umesterung zur Ethanal-Funktion an C(4) füh-

ren, die anschliessend zu **12** olefiniert wird. Wurde die *Wittig*-Reaktion unter inverser Zugabe (Lactol **10b** zu 4 Equiv. Ylid) durchgeführt, so liess sich denn auch das an beiden Seitenketten olefinierte Acetat **13** in 55% Ausbeute isolieren. Zur Synthese von Methyljasmonat wurde deshalb erst die Cyanhydrin-acetat-Gruppierung von **10a** unter *Coreys* Bedingungen ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaCN}$ ,  $\text{MeOH}$ ) [18] in 81% Ausbeute zum Methylester **14a** oxidiert. GC-Analyse zeigte, dass **14a** im 3a,4-*trans/cis*-Verhältnis von 99:1 vorlag. Hydrolyse zum Lactol **14b** und anschliessende *Wittig*-Reaktion unter salz-freien Bedingungen [19] (Zugabe von **14b** zu 2,1 Equiv. Triphenyl(propyliden)phosphoran) führte zu **15** (ein Konfigurationsisomer von Cucurbinsäure-methylester [20]) in 50% Ausbeute (bzgl. **14a**) mit einem (*Z*)/(*E*)-Verhältnis von 91:9. Oxidation mit Pyridinium-dichromat [10c] lieferte Methyljasmonat (**7**) in 79% Ausbeute, welches gemäss HPLC einheitlich war. Behandlung einer Probe von **7** in  $\text{MeOH}$  mit einem Tropfen 37%  $\text{HCl}$ -Lösung bewirkte eine teilweise Isomerisierung zum parfümistisch wertvolleren Methyl-epijasmonat [21], das als zweiter Peak mit ca. 10% Intensität bezüglich des Hauptpeaks im HPLC-Chromatogramm erschien.

Wir danken Frau Dr. V. Meyer, Institut für Organische Chemie der Universität Bern, für die Durchführung der HPLC-Analysen, Herrn Dr. G. Dürner, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main, für die freundliche Überlassung von GC- und HPLC-Daten von Methyljasmonat und Methyl-epijasmonat und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Alle Synthesen wurden mit racemischen Verbindungen durchgeführt. Chemikalien und Lösungsmittel: Vitamin  $\text{B}_{12a}$  (= Hydroxocob(III)alamin-hydrochlorid; pyrogenfrei *Fr.Ph.BP*, 10,7% Gewichtsverlust beim Trocknen, < 2% Cyanocobalamin) von *Roussel Uclaf*;  $\text{MnO}_2$  *pract.* (ca. 90%, aktiviert), alle anderen Reagenzien *purum* und Lösungsmittel *puriss.* (ausser DMF und MeCN (*puriss.*, abs.)) von *Fluka*. Das 1-Cyanovinyl-acetat (**8**) ist kommerziell erhältlich (*Fluka*), lässt sich aber leicht im 100-g-Massstab selber herstellen [12]. 'Propyl-Instant-Ylid' von *Fluka* (pulverförmige Mischung von Triphenylpropylphosphonium-bromid und Natriumamid [22]). 'Magnesium-methyl-carbonat' (MMC) wurde nach [23] hergestellt. Elektrochemie: Die elektrochemischen Experimente wurden in der in [4] beschriebenen elektrochemischen Zelle mit Kohlenstoff-Filz-Kathode (*Sigratherm C-Filz GFA5*, *Sigri Elektrographit GmbH*, D-8901 Meitingen) unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt; Potentiostat *AMEL*, Modell 550; Analog-Integrator *AMEL*, Modell 721. Anal. GC: *Hewlett-Packard-5890*-Gaschromatograph; *HP-5-Ultra-25-m*-Säule; Temp.-Programm 40–250°, Heizrate 3°/min; Flammenionisationsdetektor. HPLC: Säule 3,2 mm  $\times$  25 cm *LiChrosorb SI 60* 5  $\mu\text{m}$ ; mobile Phase Hexan/ $\text{AcOEt}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  8:1:1; Differential-Refraktometer-Detektor. Kugelrohrdestillation: Kugelrohröfen *Büchi GKR-50*; Angabe der Ofentemp. 'flash'-Säulenchromatographie (FC): Kieselgel für 'flash'-Chromatographie von *Baker*. Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgelplatten 60  $F_{254}$  von *Merck*; Entwicklung durch Besprühen mit 0,5%  $\text{KMnO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  oder durch Besprühen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /Vanillin (20 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 80 ml  $\text{EtOH}$ , 0,9 g Vanillin) und anschliessendes Erhitzen. IR: *Perkin-Elmer-782*-Spektralphotometer; Flüssigkeiten als Film zwischen KBr-Platten; in  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$ : *Varian EM 360L* (60 MHz), *Bruker AC-300* (300 MHz) und *Bruker AM-400WB* (400 MHz);  $\delta$  in ppm bzgl.  $\text{Me}_4\text{Si}$  (= 0 ppm) als interner Standard; Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.  $^{13}\text{C-NMR}$ : *Bruker AC 300* (75 MHz);  $\delta$  in ppm bzgl.  $\text{CDCl}_3$  (= 77,0 ppm) als interner Standard; Multiplizitäten aus DEPT-Messungen. MS: *Varian-MAT-CH-7A*-Massenspektrometer; Ionisierungsenergie 70 eV; Angabe von  $m/z$  mit  $\geq 10\%$  rel. Intensität sowie von  $M^+$ . GC/MS: *Varian-3700*-Gaschromatograph; *SE-54-25-m*-Säule; *via* 'opensplit interface' an ein *Varian MAT 44S* gekoppelt.

[ (3' aRS, 6' aSR) -1-Cyano-2-(2'-ethoxyhexahydro-2'-H-cyclopenta[b]furan-4'-yl)ethyl]-acetat (**10a**). Der Kathodenteil der elektrochemischen Zelle mit ca. 3,5 g C-Filz als Kathodenmaterial (180  $\times$  55  $\times$  3 mm) wurde mit einer Lsg. von 415 mg (0,3 mmol)  $\text{OH-Cbl} \cdot \text{HCl}$  in 250 ml 0,3M  $\text{LiClO}_4/\text{DMF}$  gefüllt, der Anodenteil mit 100 ml 0,3M  $\text{LiClO}_4/\text{DMF}$ .  $\text{OH-Cbl} \cdot \text{HCl}$  wurde unter  $\text{N}_2$  bei einem konstanten Kathodenpotential von  $-1,4$  V (vs. SCE) zur  $\text{Co(1)}$ -Stufe reduziert, bis der Strom von anfänglich ca. 60 mA auf einen konstanten Wert von ca. 3 mA abgefallen war und die Farbe der Lsg. von rot nach dunkelgrün gewechselt hatte. Nach Herabsetzen der Kathodenpotentialspannung auf  $-1,1$  V stellt sich ein konstanter Strom von ca. 1 mA ein. Bei diesem Potential wurden zuerst 8,89 g

(80 mmol) **8** und unmittelbar darauf 9,40 g (40 mmol) **1a** [4] zugespritzt ( $\rightarrow$  Lsg. dunkelbraun). Nach Einschalten der wassergekühlten, in die Lsg. eingetauchten Lichtquelle (150-W-Halogenlampe) stieg der Strom auf ca. 50 mA und die Temp. der Lsg. auf 30–35°. Nach 2 h wurden weitere 8,89 g (80 mmol) **8** mittels einer Spritzenpumpe innerhalb von 27 h zugegeben. Nach 67 h waren ca. 10100 C e<sup>-</sup> (105 mmol, entsprechend 2,6 Faraday pro Formelumsatz von **1a**) verbraucht worden, und der Strom betrug noch ca. 35 mA. Die Lsg. wurde auf 1 l H<sub>2</sub>O gegeben und unter NaCl-Zusatz mit 7  $\times$  100 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2  $\times$  120 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Überschüssiges **8** wurde im Kugelrohrföfen (50°/10<sup>-2</sup> mbar) abdestilliert. Reinigung des Rohprodukts durch FC (350 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 6:4) ergab 6,70 g (63%) **10a**. Gelbliche Flüssigkeit (Gemisch mehrerer Diastereoisomeren (<sup>13</sup>C-NMR und GC)). IR (Film): 2980s, 2950s, 2870m, 1760s, 1450m, 1405w, 1375s, 1335m, 1285m, 1220s, 1155m, 1110s, 1080s, 1050s, 955m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,19 (t, J = 7,2, MeCH<sub>2</sub>); 1,20–1,45 (m, 1 H); 1,65–2,30 (m, 9 H); 2,16 (s, Ac); 3,35–3,55 (m, 1 H, MeCH<sub>2</sub>); 3,65–3,80 (m, 1 H, MeCH<sub>2</sub>); 4,55–4,70 (m, H–C(6'a)); 5,12 (dd, J = 5,2, 2,2, 0,5 H, OCHO); 5,18 (d, J = 5,0, 0,5 H, OCHO); 5,30–5,40 (m, H–C(1)). MS (20°): 267 (2, M<sup>+</sup>), 266 (6), 223 (19), 222 (88), 221 (12), 184 (20), 180 (15), 178 (21), 163 (16), 162 (85), 151 (17), 150 (18), 141 (13), 136 (10), 135 (21), 134 (33), 133 (69), 132 (53), 124 (13), 123 (12), 119 (14), 118 (85), 117 (15), 110 (14), 109 (16), 107 (10), 106 (19), 101 (10), 96 (81), 95 (38), 94 (10), 93 (26), 91 (18), 89 (100), 87 (10), 86 (11), 85 (68), 81 (22), 80 (31), 79 (21), 75 (51), 73 (10), 72 (10), 69 (13), 67 (13), 61 (54), 58 (16), 57 (27), 55 (14), 44 (12), 43 (87), 41 (15), 29 (13), 18 (12). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>: C 62,90, H 7,92, N 5,24; gef.: C 62,65, H 7,86, N 5,25.

[(3'a RS,4' RS,6'a SR)-1-Cyano-2-(2'-hydroxyhexahydro-2'-H-cyclopenta[b]furan-4'-yl)ethyl]-acetat (**10b**). Eine Lsg. von 4,01 g (15,0 mmol) **10a** in 150 ml 1,5% HCl/THF 3:2 wurde 1,5 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde auf 250 ml Eiswasser gegeben und mit 6  $\times$  50 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde eiskalt mit 50 ml 5% NaHCO<sub>3</sub> und mit 2  $\times$  50 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft: 2,89 g (80%) **10b** als farblose Flüssigkeit, das als Rohprodukt weiterverwendet wurde. Zur Analyse wurde eine Probe mittels FC (Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 3:7) gereinigt (Gemisch mehrerer Diastereoisomeren (GC)). IR (Film): 3400m, 2950s, 2870m, 2250w, 1760s, 1445m, 1375s, 1225s, 1150m, 1110s, 1030s, 945m, 915s, 830w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,35–1,45 (m, 1 H); 1,70–2,30 (m, 9 H); 2,17 (s, Ac); 3,51, 3,60 (2 br. s, OH); 4,60–4,70, 4,70–4,80 (2m, H–C(6'a)); 5,30–5,40 (m, OCHO); 5,55–5,60, 5,60–5,65 (2m, H–C(1)). MS (90°): 239 (2, M<sup>+</sup>), 238 (2), 222 (13), 179 (10), 178 (12), 168 (12), 162 (11), 161 (10), 154 (15), 153 (10), 152 (11), 151 (30), 150 (52), 141 (19), 140 (19), 136 (13), 135 (28), 134 (54), 133 (100), 132 (86), 131 (28), 127 (13), 125 (15), 124 (17), 123 (28), 122 (19), 119 (20), 118 (48), 117 (12), 113 (16), 110 (12), 109 (18), 108 (21), 107 (25), 106 (47), 105 (32), 104 (10), 97 (13), 96 (18), 95 (61), 94 (24), 93 (49), 92 (29), 91 (22), 86 (28), 85 (37), 84 (35), 83 (26), 82 (25), 81 (46), 80 (53), 79 (44), 69 (11), 67 (32), 57 (20), 55 (13), 54 (18), 43 (46).

(1' RS,2' SR,5' RS,2' Z)-2-Hydroxy-3-[2'-hydroxy-5'-(pent-2'-enyl)cyclopentyl]propionitril (**12**). Eine Suspension von 1,17 g (2,7 mmol) 'Propyl-Instant-Ylid' in 12 ml trockenem THF wurde unter N<sub>2</sub> 40 min unter Rückfluss gekocht. Die auf RT. abgekühlte, nun orange Suspension wurde innerhalb von 15 min zu einer Lsg. von 306 mg (1,3 mmol) **10b** in 10 ml THF bei –78° getropft. Nach 5 min wurde die Kühlung entfernt und die beige Suspension noch 1 h gerührt. Unter Eiskühlung wurden 15 ml 2M HCl zugegeben und die nun klare Lsg. nach 5 min auf 150 ml H<sub>2</sub>O gegeben und mit 4  $\times$  30 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2  $\times$  50 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Reinigung des Rückstands durch FC (20 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 6:4) ergab 202 mg (71%) **12** als farblose Flüssigkeit (Gemisch zweier Diastereoisomeren (<sup>13</sup>C-NMR)). IR (Film): 3400s, 3010m, 2940s, 2870m, 1725w, 1655w, 1465m, 1450m, 1360m, 1340m, 1240m, 1150w, 1125m, 1070s, 1015s, 950m, 880m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (t, J = 7,5, H–C(5'')); 1,20–1,45 (m, 1 H); 1,65–2,25 (m, 11 H); 2,40–2,50 (m, 1 H); 3,75, 3,88 (2 br. s, 1 OH); 4,55–4,65, 4,70–4,80 (2m, H–C(2'')); 5,25–5,50 (m, H–C(2''), H–C(3'')); 5,50–5,55, 5,55–5,60 (m, H–C(2)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>; überwiegendes Diastereoisomer): 132,6 (d); 127,5 (d); 99,9 (d); 84,4 (d); 47,3 (d); 46,7 (d); 40,5 (t); 31,8 (t); 31,4 (t); 30,0 (t); 20,6 (t); 14,3 (q). MS (15°): 196 (10), 178 (65), 153 (10), 149 (13), 136 (14), 135 (52), 134 (13), 127 (11), 125 (76), 123 (10), 122 (26), 121 (92), 119 (10), 110 (11), 109 (66), 108 (19), 107 (24), 105 (14), 97 (15), 96 (17), 95 (51), 94 (42), 93 (39), 91 (22), 83 (35), 82 (43), 81 (100), 80 (46), 79 (65), 77 (12), 70 (12), 69 (36), 68 (22), 67 (47), 66 (15), 57 (22), 55 (31), 53 (19), 43 (14), 41 (35), 39 (10), 18 (11).

(3a RS,4RS,6aSR,2' Z)-Hexahydro-4-(pent-2'-enyl)-2H-cyclopenta[b]furan-2-on (**9**). Zu einer eiskühlten Lsg. von 238 mg (1,1 mmol) **12** in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde innert 3 min eine Lsg. von 1,27 g (4,3 mmol) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  $\cdot$  2H<sub>2</sub>O in 1,27 ml 95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 2 ml H<sub>2</sub>O getropft. Die Kühlung wurde nach 5 min entfernt und das dunkelbraune Gemisch noch 1 h gerührt. Es wurde auf 100 ml H<sub>2</sub>O gegeben und mit 4  $\times$  25 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2  $\times$  30 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Reinigung durch FC (15 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 8:2) ergab 180 mg (87%) **9**. Farblose Flüssigkeit, mit (Z)/(E) 93:7 (GC). IR (Film): 3520w, 3000m, 2970s, 2870s, 1770s, 1460m, 1420m, 1355m, 1300m, 1245m, 1165s, 1120w, 1070m, 1035s, 1010m, 970m,

900m, 885w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,97 (t, *J* = 7,5, H-C(5')); 1,35–1,45 (m, 1 H); 1,70–1,80 (m, H-C(4)); 1,80–2,20 (m, 7 H); 2,35–2,45 (m, H-C(3), H-C(3a)); 2,77 (dd, *J* = 18,6, 10,0, H-C(3)); 4,97 (td, *J* = 6,6, 2,4, H-C(6a)); 5,29 (dt, *J* = 10,8, 7,4, 1,5, H-C(2')); 5,45 (dt, *J* = 10,9, 7,2, 1,4, H-C(3')). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 177,5 (s); 133,4 (d); 126,3 (d); 86,4 (d); 46,5 (d); 44,6 (d); 35,2 (r); 31,8 (r); 31,4 (r); 30,2 (r); 20,6 (r); 14,3 (q). MS (18°): 194 (16, *M*<sup>+</sup>), 166 (39), 165 (11), 151 (14), 139 (17), 138 (100), 137 (10), 135 (27), 134 (71), 126 (12), 125 (51), 124 (45), 123 (11), 121 (36), 119 (22), 110 (13), 109 (18), 108 (21), 107 (41), 106 (13), 105 (27), 97 (17), 96 (16), 95 (72), 94 (15), 93 (55), 92 (15), 91 (23), 85 (11), 83 (11), 82 (15), 81 (33), 80 (26), 79 (81), 77 (12), 70 (11), 69 (48), 68 (65), 67 (59), 66 (19), 65 (10), 55 (34), 54 (11), 53 (14), 41 (60), 39 (13).

(3*a*RS,4*SR*,6*a*RS,2'Z)-Hexahydro-3-methylen-4-(pent-2'-enyl)-2H-cyclopenta[b]furan-2-on (11). Unter N<sub>2</sub> wurde eine Lsg. von 116 mg (0,6 mmol) **9** in 2 ml trockenem DMF mit 6 ml ca. 2*M* 'Magnesium-methyl-carbonat' (MMC)/DMF (12 mmol) [23] versetzt und auf 140° erhitzt. Nach 1,5 h hatte sich ein klares Gel gebildet, das nach dem Abkühlen vorsichtig mit 20 ml 6*M* HCl unter Gas-Entwicklung gelöst wurde. Die Lsg. wurde mit 3 × 25 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, die org. Phase mit 2 × 25 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Der Rückstand wurde unter N<sub>2</sub> zusammen mit 221 mg (1,2 mmol) *N,N*-Dimethylmethylenammonium-iodid in 5 ml trockenem MeCN unter Rückfluss gekocht. Nach 2 h wurde das Gemisch auf 20 ml 5% HCl-Lsg. gegeben und mit 3 × 25 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 20 ml 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>- und 25 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Reinigung des Rückstands durch FC (7 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 85:15) ergab 100 mg (86%) **9** und 17 mg (100% bzgl. umgesetztem **9**) **11**. Farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3010*m*, 2960*s*, 2940*m*, 2870*m*, 1760*s*, 1665*w*, 1460*m*, 1405*m*, 1350*m*, 1330*m*, 1320*m*, 1290*m*, 1270*s*, 1210*w*, 1130*s*, 1115*m*, 1080*w*, 1035*m*, 1010*m*, 995*m*, 970*m*, 940*m*, 885*w*, 810*w*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,97 (t, *J* = 7,5, H-C(5')); 1,40–1,50 (m, 1 H); 1,80–2,15 (m, 7 H); 2,15–2,25 (m, 1 H); 3,00–3,05 (m, H-C(3a)); 4,97 (td, *J* = 6,6, 2,5, H-C(6a)); 5,33 (dt, *J* = 10,8, 7,2, 1,5, H-C(2')); 5,50 (dt, *J* = 10,9, 7,2, 1,5, H-C(3')); 5,65 (d, *J* = 2,1, 1 H, CH<sub>2</sub>=C(3)); 6,23 (d, *J* = 2,4, 1 H, CH<sub>2</sub>=C(3)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171,0 (s); 139,9 (s); 133,7 (d); 126,4 (d); 122,4 (r); 83,3 (d); 48,8 (d); 48,6 (d); 31,8 (r); 31,4 (r); 29,2 (r); 20,7 (r); 14,2 (q). MS (15°): 206 (10, *M*<sup>+</sup>), 191 (11), 177 (18), 165 (13), 164 (27), 163 (35), 162 (15), 161 (54), 151 (12), 150 (23), 149 (15), 147 (11), 138 (24), 137 (17), 136 (25), 135 (21), 133 (27), 131 (19), 124 (15), 123 (20), 122 (21), 121 (31), 120 (11), 119 (57), 117 (15), 111 (13), 109 (10), 108 (17), 107 (35), 106 (11), 105 (32), 97 (17), 96 (27), 95 (95), 94 (43), 93 (72), 92 (16), 91 (68), 82 (16), 81 (29), 80 (21), 79 (100), 77 (28), 69 (24), 68 (24), 67 (50), 66 (13), 65 (19), 55 (29), 53 (15), 43 (10), 41 (44), 39 (18), 32 (28), 28 (41), 18 (37).

[(1*RS*,2*SR*,3*SR*,2'Z,2''Z)-2,3-Di(pent-2-enyl)cyclopentyl]-acetat (13). Eine Suspension von 6,64 g (15,3 mmol) 'Propyl-Instant-Ylid' in 60 ml trockenem THF wurde unter N<sub>2</sub> 40 min bei RT. gerührt. Die nun orange Suspension wurde auf –78° abgekühlt und mit einer Lsg. von 914 mg (3,8 mmol) **10b** in 10 ml THF innerhalb von 15 min versetzt. Nach 5 min wurde die Kühlung entfernt und das Gemisch noch 1 h gerührt. Zur Suspension wurden 20 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. und 20 ml 2*M* HCl gegeben. Die nun farblose Emulsion wurde auf 250 ml H<sub>2</sub>O gegeben und mit 6 × 40 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 2 × 60 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Reinigung des Rückstands durch FC (30 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1 → 7:3) ergab als Hauptfraktion 560 mg (55%) **13**. Farblose Flüssigkeit. IR (Film): 3010*m*, 2960*s*, 2940*s*, 2880*s*, 1745*s*, 1655*w*, 1465*m*, 1440*m*, 1401*w*, 1375*s*, 1310*w*, 1235*s*, 1160*m*, 1130*m*, 1070*m*, 1035*m*, 955*m*, 865*w*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,95 (t, *J* = 7,5, MeCH<sub>2</sub>); 0,97 (t, *J* = 7,5, MeCH<sub>2</sub>); 1,20–1,35 (m, 1 H); 1,50–1,70 (m, 2 H); 1,75–2,15 (m, 10 H); 2,03 (s, Ac); 2,20–2,35 (m, 1 H); 5,16 (td, *J* = 4,9, 2,1, H-C(1)); 5,25–5,45 (m, H-C(2'), H-C(3'), H-C(2''), H-C(3'')). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170,8 (s); 132,6 (d); 132,3 (d); 127,4 (d); 127,2 (d); 77,8 (d); 49,3 (d); 42,7 (d); 31,7 (r); 31,2 (r); 28,8 (r); 25,7 (r); 21,3 (q); 20,7 (r); 20,6 (r); 14,4 (q); 14,3 (q). MS (16°): 204 (10), 175 (13), 136 (24), 135 (100), 134 (12), 133 (11), 119 (10), 107 (43), 93 (36), 79 (20), 67 (11).

Methyl-2-[(3*a*RS,4*RS*,6*a*SR)-2-ethoxyhexahydro-2H-cyclopenta[b]furan-4-yl]acetat (14a). Eine Suspension von 1,04 g (3,9 mmol) **10a**, 6,76 g (77,8 mmol) MnO<sub>2</sub> und 0,95 g (19,5 mmol) NaCN in 25 ml MeOH wurde 17 h bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 60 ml Et<sub>2</sub>O wurde die Suspension durch Celite filtriert und das Filtrat eingedampft. Reinigung des Rückstands durch FC (15 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O) ergab 713 mg (80%) **14a**. Farblose Flüssigkeit, 3*a*,4-*trans/cis* 99:1 (GC; Gemisch zweier diastereoisomerer Acetale ca. 1:1). IR (Film): 2950*s*, 2870*s*, 2800*w*, 1740*s*, 1440*s*, 1375*s*, 1340*s*, 1260*s*, 1200*s*, 1170*s*, 1110*s*, 1060*s*, 1010*s*, 960*m*, 870*m*, 830*m*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,18 (t, *J* = 7,0, MeCH<sub>2</sub>); 1,20–1,45 (m, 1 H); 1,65–2,50 (m, 9 H); 3,35–3,45 (m, 1 H, MeCH<sub>2</sub>); 3,68 (s, COOMe); 3,65–3,80 (m, 1 H, MeCH<sub>2</sub>); 4,55–4,70 (m, H-C(6a)); 5,10 (d, *J* = 4,7, 0,5 H, OCHO); 5,16 (d, *J* = 4,9, 0,5 H, OCHO). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 173,3 (s); 173,2 (s); 105,4 (d); 105,1 (d); 86,4 (d); 83,6 (d); 62,5 (r); 62,4 (r); 51,5 (q); 51,4 (q); 48,2 (d); 47,8 (d); 42,9 (d); 42,5 (d); 39,7 (r); 39,0 (r); 38,8 (r); 33,8 (r); 31,7 (r); 31,2 (r); 30,6 (r); 15,2 (q); 15,1 (q). MS (14°): 228 (1, *M*<sup>+</sup>), 227 (4), 197 (18), 184 (15), 183 (100), 182 (15), 164 (42), 155 (17), 154 (85), 153 (13), 152 (19), 151 (73), 140 (11), 139 (37), 137 (17), 136 (29), 126 (23), 125 (12), 123 (54), 122 (73), 111 (18), 109 (25), 107 (24), 105 (12), 98 (12), 97 (15), 95 (40), 94 (75), 93 (17), 85 (51), 83 (15), 82 (10), 81 (73), 80 (63), 79 (44), 77 (10), 74 (13), 67 (14), 59 (13), 57 (33), 55 (22), 43 (10), 41 (10), 29 (10), 18 (12).

*Methyl-2-[(3aRS,4RS,6aSR)-hexahydro-2-hydroxy-2H-cyclopenta[b]furan-4-yl]acetat (14b)*. Eine Lsg. von 1308 mg (5,7 mmol) **14a** in 60 ml 2% HCl/THF 1:1 wurde 1 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wurde auf 150 ml H<sub>2</sub>O gegeben und unter NaCl-Zusatz mit 4 × 40 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert, die org. Phase mit 40 ml 5% NaHCO<sub>3</sub>- und 40 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Reinigung des Rückstands durch FC (16 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 1:1) ergab 984 mg (86%) **14b**. Farblose Flüssigkeit (Gemisch zweier diastereoisomerer Hemiacetale (<sup>13</sup>C-NMR)). IR (Film): 3410m, 2950s, 2870w, 1740s, 1440m, 1345w, 1255m, 1200m, 1165m, 1105w, 1065m, 1010s, 960w, 940w, 880w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>; überwiegendes Diastereoisomer): 1,30–1,45 (m, 1 H); 1,65–2,40 (m, 8 H); 2,40–2,55 (m, 1 H); 3,63 (br. s, OH); 3,69 (s, COOMe); 4,70–4,75 (td, J = 6,3, 2,3, H–C(6a)); 5,55–5,60 (t-ähnlich, J = 3,3, OCHO). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>; überwiegendes Diastereoisomer): 173,2 (s); 99,9 (d); 84,0 (d); 51,6 (q); 47,7 (d); 42,8 (d); 40,2 (t); 39,0 (t); 31,3 (t); 30,6 (t). MS (25°): 183 (12), 182 (32), 169 (51), 156 (10), 154 (48), 151 (30), 150 (29), 140 (12), 139 (39), 127 (10), 126 (17), 125 (20), 124 (12), 123 (25), 122 (82), 111 (37), 109 (34), 108 (24), 107 (24), 106 (10), 101 (14), 97 (34), 96 (19), 95 (78), 94 (85), 93 (20), 91 (12), 84 (13), 83 (44), 82 (42), 81 (100), 80 (82), 79 (83), 77 (15), 75 (28), 74 (73), 71 (11), 70 (17), 69 (15), 68 (10), 67 (24), 59 (32), 57 (35), 55 (30), 54 (13), 53 (13), 43 (38), 41 (18), 18 (11).

*Methyl-2-[(1RS,2RS,3SR,2'Z)-3-hydroxy-2-(pent-2'-enyl)cyclopentyl]acetat (15)*. Eine Suspension von 0,61 g (1,4 mmol) 'Propyl-Instant-Ylid' in 10 ml trockenem THF wurde unter N<sub>2</sub> 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf RT. wurde die nun orange Suspension unter N<sub>2</sub> durch eine Glasfritte filtriert. Das orange, klare Filtrat wurde auf –78° abgekühlt und mit einer Lsg. von 133 mg (0,7 mmol) **14b** in 1 ml THF innerhalb von 10 min versetzt. Nach 5 min wurde die Kühlung entfernt, die Lsg. noch 1,5 h bei RT. gerührt, auf 100 ml H<sub>2</sub>O gegeben und unter NaCl-Zusatz mit 4 × 25 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die org. Phase wurde mit 25 ml ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingedampft. Reinigung des Rückstands durch FC (13 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 65:35) ergab 87 mg (58%) **15**. Farblose Flüssigkeit, (Z)/(E) 91:9 (GC). IR (Film): 3460m, 3010m, 2960s, 2870m, 1740s, 1460m, 1440s, 1370m, 1340m, 1300m, 1260m, 1210m, 1160s, 1040m, 890w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,97 (t, J = 7,5, H–C(5')); 1,20–1,40 (m, 1 H); 1,40–1,50 (m, 1 H); 1,60–1,70 (m, 1 H); 1,74 (s, OH); 1,85–1,95 (m, 1 H); 2,05–2,30 (m, 7 H); 2,50–2,60 (m, 1 H); 3,68 (s, COOMe); 4,22 (br. s, H–C(3)); 5,35–5,50 (m, H–C(2'), H–C(3')). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>; (Z)-Isomer): 173,6 (s); 132,8 (d); 127,4 (d); 74,3 (d); 51,5 (q); 51,0 (d); 39,2 (t); 38,7 (d); 33,2 (t); 29,4 (t); 25,5 (t); 20,6 (t); 14,3 (q). MS (15°): 226 (4, M<sup>+</sup>), 195 (13), 165 (14), 161 (10), 153 (27), 152 (57), 151 (14), 149 (10), 148 (14), 140 (10), 139 (36), 138 (16), 135 (24), 134 (81), 133 (23), 121 (11), 120 (14), 119 (57), 109 (11), 108 (18), 107 (28), 106 (12), 105 (55), 97 (18), 96 (12), 95 (31), 94 (17), 93 (56), 92 (28), 91 (46), 83 (28), 82 (12), 81 (21), 80 (17), 79 (57), 78 (13), 77 (20), 74 (14), 69 (24), 68 (23), 67 (29), 65 (13), 55 (25), 43 (12), 41 (24), 39 (11), 32 (28), 28 (100), 18 (54), 17 (12).

*Methyl-2-[(1RS,2RS,2'Z)-3-oxo-2-(pent-2'-enyl)cyclopentyl]acetat (= Methyl-jasmonat; 7)*. Eine Mischung von 590 mg (1,6 mmol) Pyridinium-dichromat und 74 mg (0,3 mmol) **15** in 8 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde unter N<sub>2</sub> bei RT. gerührt. Nach 22 h wurden 10 ml Et<sub>2</sub>O zugegeben und die Suspension durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand durch FC (7 g Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 8:2) gereinigt: 58 mg (79%) **7**. Farblose, HPLC-reine Flüssigkeit. IR (Film): 3010m, 2960s, 2930m, 2880m, 1740s, 1460m, 1440m, 1410m, 1375m, 1340m, 1290m, 1260m, 1230m, 1195s, 1165s, 1090w, 1070w, 1020w, 990w. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 0,96 (t, J = 7,5, H–C(5')); 1,45–1,60 (m, 1 H); 1,85–2,45 (m, 10 H); 2,65–2,75 (m, 1 H); 3,71 (s, COOMe); 5,26 (dt, J = 10,8, 7,5, 1,5, H–C(2')); 5,46 (dt, J = 10,8, 7,2, 1,4, H–C(3')). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>; (Z)-Isomer): 218,9 (s); 172,5 (s); 134,1 (d); 125,0 (d); 54,0 (d); 51,6 (q); 38,8 (t); 38,0 (d); 37,7 (t); 27,2 (t); 25,5 (t); 20,6 (t); 14,1 (q). MS (15°): 224 (28, M<sup>+</sup>), 156 (25), 151 (48), 150 (10), 135 (25), 133 (18), 121 (13), 117 (15), 109 (23), 108 (10), 107 (18), 105 (10), 96 (12), 95 (27), 94 (10), 93 (45), 91 (24), 84 (11), 83 (94), 82 (17), 81 (14), 79 (25), 77 (12), 67 (22), 59 (13), 55 (22), 53 (10), 43 (11), 41 (25), 39 (15), 32 (40), 28 (100), 18 (68), 17 (13).

*Partielle Isomerisierung von 7 zu Methyl-2-[(1RS,2SR,2'Z)-3-oxo-2-(pent-2'-enyl)cyclopentyl]acetat (= Methyl-epijasmonat)*. Eine Lsg. von 18 mg **7** in 1,5 ml MeOH wurde mit 1 Tropfen 37% HCl-Lsg. versetzt. Nach 24 h Rühren bei RT. wurde das Lsgm. abgedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel (4 g), Pentan/Et<sub>2</sub>O 8:2). HPLC: Hauptpeak (**7**) und 1 Peak (Methyl-epijasmonat) mit wenig höherem t<sub>R</sub> und ca. 10% Intensität bzgl. Hauptpeak. Die GC- und HPLC-Daten von **7** und Methyl-epijasmonat sind vergleichbar mit den entsprechenden Daten von authentischem Material (Dr. G. Dürner).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. P. Curran, T. L. Flevig, C. P. Jasperse, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1237.
- [2] G. Stork, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1990**, 127, 675; G. Stork, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 149; Y. Ueno, O. Moriya, K. Chino, M. Watanabe, M. Okawara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1351; M. Tada, M. Okabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 1498.
- [3] S. Busato, unveröffentlicht; für das entsprechende Cyclohexa[b]furan, s. G. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 303.
- [4] S. Busato, O. Tinembart, Z.-d. Zhang, R. Scheffold, *Tetrahedron* **1990**, 46, 3155.
- [5] G. Stork, P. M. Sher, H.-L. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6384.
- [6] B. Giese, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 771.
- [7] Z.-d. Zhang, Dissertation, Universität Bern, 1992.
- [8] a) G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1341; b) 'Perfumes', Eds. P. M. Müller und D. Lamparsky, Elsevier, Amsterdam, 1991; c) 'Riechstoffe und Geruchssinn', G. Ohloff, Springer-Verlag, Heidelberg, 1990; d) D. Kastner, *Parfümerie Kosmet.* **1985**, 66, 5; e) 'Fragrance Chemistry', Ed. E. T. Theimer, Academic Press, London, 1982.
- [9] *Synform* **1990**, 8, 260; *ibid.* **1985**, 3, 125; *ibid.* **1983**, 1, 33.
- [10] a) G. Stork, O. Ouerfelli, *New J. Chem.* **1992**, 16, 95; b) W. Y. Lee, S. Y. Jang, M. Kim, O. S. Park, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 1283; c) L. Crombie, K. M. Mistry, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 1981; d) T. Kitahara, Y. Warita, M. Abe, M. Seya, Y. Takagi, K. Mori, *Agric. Biol. Chem.* **1991**, 55, 1013; e) H. Seto, H. Yoshioka, *Chem. Lett.* **1990**, 1797.
- [11] T. Kitahara, T. Nishi, K. Mori, *Tetrahedron* **1991**, 47, 6999; K. Weinges, U. Lernhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 751; G. Helmchen, A. Goeke, G. Lauer, M. Urmann, J. Fries, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1079.
- [12] R. M. Novak, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1182.
- [13] D. H. R. Barton, C.-Y. Chern, J. C. Jaszberenyi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 3309, und dort zit. Lit.; D. H. R. Barton, J. Boivin, E. Crépon (née da Silva), J. Sarma, H. Togo, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1991**, 47, 7091.
- [14] J. Dorsky, in [8b].
- [15] B. Maurer, A. Hauser, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 462.
- [16] J.-L. Luche, A. L. Gemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5454; K. Alder, F. H. Flock, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1732.
- [17] P. T. Lansbury, J. P. Vacca, *Tetrahedron* **1982**, 38, 2797.
- [18] E. J. Corey, N. W. Gilman, B. E. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5616.
- [19] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, 708, 1.
- [20] H. Fukui, K. Koshimizu, S. Usuda, Y. Yamazaki, *Agric. Biol. Chem.* **1977**, 41, 175; H. Fukui, K. Koshimizu, Y. Yamazaki, S. Usuda, *ibid.* **1977**, 41, 189.
- [21] R. Nishida, T. E. Acree, H. Fukami, *Agric. Biol. Chem.* **1985**, 49, 769; R. Nishida, T. E. Acree, H. Fukami, *J. Agric. Food Chem.* **1985**, 33, 425.
- [22] M. Schlosser, B. Schaub, *Chimia* **1982**, 36, 396.
- [23] H. L. Finkbeiner, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 616.