

Darstellung von α -Methylen- γ -lactonen mit 9-Oxabicyclo[6.3.0]undecan-Skelett

Norbert Bense, Helga Marschall* und Peter Weyerstahl

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 6. Februar 1975

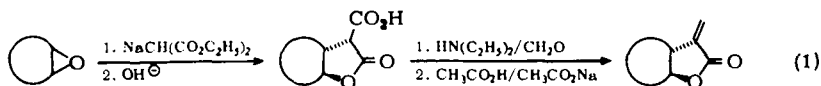
Ausgehend von den Epoxiden 1–3 werden die Methylen-lactone 17–21 dargestellt.

Synthesis of α -Methylene- γ -lactones with 9-Oxabicyclo[6.3.0]undecane Skeleton

The methylene- γ -lactones 17–21 are prepared starting from the epoxides 1–3.

Nachdem Kupchan¹⁾ festgestellt hatte, daß die cytotoxischen Eigenschaften vieler Sesquiterpenlactone auf das α -Methylen- γ -butyrolacton-Strukturelement zurückzuführen sind, fand die Synthese von α -Methylen- γ -lactonen steigendes Interesse, wobei die Entwicklung neuer Methoden im Vordergrund stand²⁾.

In der Annahme, daß auch Methylenlactone einfacher Struktur Antitumoreigenschaften besitzen könnten, wollten wir nach bekannten Methoden³⁾ (Gl. 1) eine Reihe von Verbindungen herstellen, bei denen der Lactonring mit einem Cyclooctanring verknüpft ist.



Durch 3-tägige Umsetzung der aus den entsprechenden Cyclooctadienen leicht zugänglichen Epoxide 1–3⁴⁾ mit Natriummalonester und anschließende Verseifung wurden die Lactoncarbonsäuren 4, 7 und 10 erhalten⁵⁾ und als Methylester 5, 8 und 11 charakterisiert.

Bei Cyclooctenoxid konnte nach 3-tägigem Erhitzen mit Natriummalonester in Äthanol bzw. Dioxan keine Reaktion beobachtet werden⁶⁾. Daher wurde die Säure 13 durch Hydrierung von 7 dargestellt. Mit Diazomethan wurde aus 13 der gleiche Methylester 14 wie bei der Hydrierung des Esters 5 erhalten.

¹⁾ S. M. Kupchan, A. M. Eakin und A. M. Thomas, J. Med. Chem. 14, 1147 (1971).

²⁾ ^{2a)} P. A. Grieco und K. Hiroi, Tetrahedron Lett. 1974, 3467. — ^{2b)} P. F. Hudryk, L. R. Rudnick und S. H. Korzeniowski, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6848 (1973), und dort zitierte Literatur.

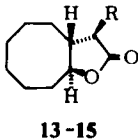
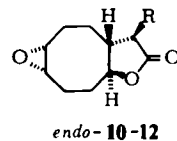
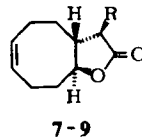
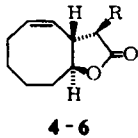
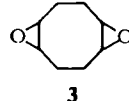
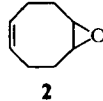
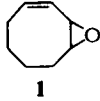
³⁾ J. Martin, P. C. Watts und F. Johnson, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 27.

⁴⁾ J. K. Crandall, D. B. Banko, R. A. Colyer, R. J. Watkins und J. P. Arrington, J. Org. Chem. 33, 423 (1968).

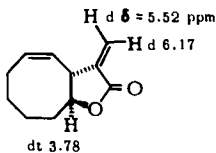
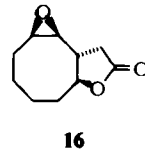
⁵⁾ Aus dem Bisepoxid 3 konnte auch mit überschüssigem Malonester nur die Monolactoncarbonsäure 10 isoliert werden.

⁶⁾ Cycloheptenoxid reagiert mit Natriummalonester wesentlich langsamer als Cyclohexenoxid; vgl. W. Herz und L. A. Glick, J. Org. Chem. 28, 2970 (1963). Im Gegensatz zu Cyclohexenoxid läßt sich Cyclooctenoxid auch nicht mit dem Li-Salz von 2,4,4-Trimethyl-2-oxazolin öffnen, vgl. A. J. Meyers, E. D. Mihelich und R. L. Nolen, J. Org. Chem. 39, 2783 (1974).

Aufgrund der Darstellungsweise müssen die erhaltenen Lactoncarbonsäuren bzw. -ester *trans*-verknüpft vorliegen, die Carboxygruppe wiederum befindet sich in *cis*-Stellung zum benachbarten Proton an der Ringverknüpfung, da im NMR-Spektrum für 1-H/11-H eine Kopplungskonstante von 10–12 Hz auftritt. Nach dem Dreiding-Modell stehen die 1/11-Protonen in einem Winkel von etwa 180° zueinander. Die *trans*-ständigen 1/8-Protonen zeigen bei Heranziehung aller Meßwerte für die Verbindungen 4–21 eine Kopplungskonstante von 6.5–10.5 Hz.

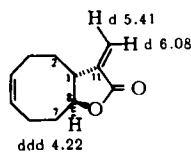


| | R |
|---------------------|---------------------------------|
| 4, 7, 10, 13 | CO ₂ H |
| 5, 8, 11, 14 | CO ₂ CH ₃ |
| 6, 9, 12, 15 | H |



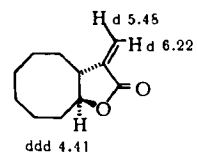
$$J_{1,8} = J_{7,8} = 10;$$

$$J_{7,8} = 3 \text{ Hz}$$

17

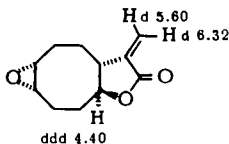
$$J_{1,8} = 7.5; J_{7,8} = 3.5;$$

$$J_{7,8} = 10.5 \text{ Hz}$$

18

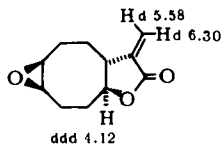
$$J_{1,8} = 8; J_{7,8} = 4;$$

$$J_{7,8} = 10 \text{ Hz}$$

19

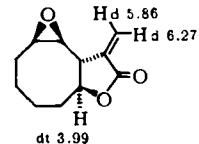
$$J_{1,8} = 6.5; J_{7,8} = 4.5;$$

$$J_{7,8} = 11.5 \text{ Hz}$$

endo-**20**

$$J_{1,8} = 6.5; J_{7,8} = 2.5;$$

$$J_{7,8} = 10.5 \text{ Hz}$$

exo-**20**

$$J_{1,8} = J_{7,8} = 10.5;$$

$$J_{7,8} = 2.5 \text{ Hz}$$

exo-**21**

Die Mannich-Reaktion der Lactoncarbonsäuren 4, 7, 10 und 13 mit Diäthylamin und Formalinlösung sowie anschließendes Erwärmen mit Natriumacetat/Essigsäure lieferte in guten Ausbeuten die α -Methylenlactone 17–20⁷⁾.

⁷⁾ 18 und *endo*-20 werden z. Zt. im National Cancer Institute, Brüssel, getestet.

Durch Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure wurde aus **17** das Methylenlacton **21** dargestellt. Der Oxiranring ist vermutlich *exo*-ständig, da erstens der Angriff des Olefins durch die Persäure von der Außenseite her sterisch wesentlich günstiger ist und zweitens das NMR-Signal des C-12-Methylenprotons, das bei **17–20** bei $\delta = 5.41–5.60$ ppm liegt, nach tieferem Feld verschoben ist (5.86 ppm). Am Dreiding-Modell ist ersichtlich, daß dieses Proton in die Nähe des Epoxidsauerstoffs kommt. Andererseits sollte ebenfalls nach Dreiding-Modell bei *endo*-ständigem Oxiranring das Signal des Protons an C-8 neben dem Lactonsauerstoffatom nach tieferem Feld verschoben sein.

Bei der Epoxidierung von **18** mit *m*-Chlorperbenzoesäure wurde ein 1:1.4-Gemisch (nach NMR-Spektrum) aus *endo*- und *exo*-**20** erhalten, während aus der gereinigten Säure **10** nur *endo*-**20** isoliert werden konnte. Die *endo/exo*-Zuordnung wurde an Hand des Dreiding-Modells getroffen, das zeigt, daß der Oxiran-Sauerstoff der *endo*-Verbindung in die Nähe des 8-H kommt. Daraus resultiert ein höherer δ -Wert von 4.40 ppm gegenüber der *exo*-Verbindung (4.12). **10** liegt damit ebenfalls als *endo*-Epoxid vor.

Zu Vergleichszwecken wurden durch Decarboxylierung der Säuren **4**, **7**, **10** und **13** die Lactone **6**, **9**, *endo*-**12** und **15** dargestellt. **16** wurde durch Epoxidierung von **6** mit *m*-Chlorperbenzoesäure erhalten. Nach dem NMR-Spektrum (8-H bei $\delta = 4.06$ ppm) ist auch hier wiederum nur das *exo*-Isomere vorhanden. Die Epoxidierung von **9** führte dagegen zum 1:1-Gemisch der *endo/exo*-Isomeren, 8-H zeigt im NMR-Spektrum δ -Werte von 4.44 (*endo*-**12**) bzw. 4.16 ppm (*exo*-**12**).

Wir danken dem *Senator für Wirtschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit aus Mitteln des ERP-Sondervermögens.

Experimenteller Teil

Apparative Ausrüstung: PE 225 und 257 (IR-Spektren), MAT CH-7 und MAT 711 (Massenspektren, 70 eV), Büchi-Schmelzpunktsapparat (unkorrigierte Schmp). Die NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, in CDCl_3 mit dem HA-100 bzw. XL-100 aufgenommen (TMS als innerer Standard, *J*-Werte auf ± 0.2 Hz genau). Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Als Trockenmittel wurde MgSO_4 verwendet. — Alle Methylester wurden mit äther. Diazomethanlösung dargestellt (**10** wurde dazu in Methanol gelöst). — Die bekannten Epoxide **1–3** wurden durch Peressigsäure-Oxidation⁴⁾ aus 1,3- bzw. 1,5-Cyclooctadien dargestellt.

Allgemeine Darstellung der Lactoncarbonsäuren 4, 7 und 10: Zur Lösung von 0.22 mol Na in 200 ml absol. Äthanol werden 0.22 mol trockener, dest. Malonsäure-diäthylester gegeben, 20 min unter N_2 -Atmosphäre bei 50°C gerührt, 0.20 mol Epoxid zugegeben und 3 d unter Rückfluß erwärmt. Nach Zugabe von 16 g KOH in 160 ml Wasser wird 1 h erhitzt, dann das Äthanol abgezogen, der Rückstand mit wenig Wasser verdünnt und einmal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die wäbr. Phase wird unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert und 4mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen werden die Säuren umkristallisiert.

10-Oxo-9-oxabicyclo[6.3.0]undec-2-en-11-carbonsäure (4): Aus 3,4-Epoxy-1-cycloocten (**1**). Ausb. 65%, Schmp. roh 108°C, aus CHCl_3 /Benzin 127°C. — IR (KBr): 3600–2400 (CO_2H), 1790 (γ -Lacton), 1720 (CO_2H), 1650 (C=C), 1170, 1150 (C–O–), 980 cm^{-1} (=CH). — NMR: $\delta = 1.2–2.0$ ppm (m, 4H), 2.06–2.54 (m, 4H), 3.36–3.73 (m, 1- und 11-H), 3.93 (dt, br, *J* = 3.5 und 10 Hz, 8-H), 5.49–5.92 (m, HC=CH), 0.66 (s, br, CO_2H). — Spinsimulation: $\delta = 3.55$ ppm (1-H), 3.64 (11-H), 3.93 (8-H) mit $J_{1,2} = 4.2$, $J_{1,8} = 10.0$, $J_{1,11} = 12.0$, $J_{7,8} = 3.5$ Hz, $J_{7,8} = 10.5$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.80 H 6.82

Methylester (5): Schmp. 78°C (aus Äther). – IR (KBr): 3020 (=CH), 1775 (γ -Lacton), 1740 (CO_2R), 1165 (C–O–), 990 cm^{-1} (=CH). – NMR: $\delta = 1.2\text{--}2.02$ ppm (m, 4H), 2.06–2.57 (m, 4H), 3.32–3.77 (m, 1- und 11-H), 3.84 (s, CO_2CH_3), 3.92 (dt, br, $J = 3$ und 10 Hz, 8-H), 5.42 bis 5.92 (m, HC=CH). – MS (711): $m/e = 224$ (3%, M^+), 206 (1), 196 (13), 193 (6), 180 (100), 165 (14), 164 (43), 152 (13), 137 (19), 136 (31), 120 (75), 119 (49), 111 (51), 106 (50).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.04 H 7.30

10-Oxo-9-oxabicyclo[6.3.0]undec-4-en-11-carbonsäure (7): Aus 5,6-Epoxy-1-cycloocten (2); Ausb. 70%, Schmp. roh 112°C, aus Äthanol 121°C. – IR (CHCl_3): 3600–2400 (CO_2H), 1780 (γ -Lacton), 1720 (CO_2H), 1650 (C=C), 1190 (C–O–), 1020, 995 cm^{-1} (=CH). – NMR: $\delta = 1.2\text{--}1.8$ ppm (m, 2H), 1.95–2.5 (m, 6H), 2.84 (ddt, $J = 3.5, 8.5$ und 10.5 Hz, 1-H); 3.40 (d, $J = 10.5$ Hz, 11-H), 4.45 (ddd, $J = 3.5, 8.5$ und 10.5 Hz, 8-H), 5.74 (mc, CH=CH), –0.16 (s, br, CO_2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (210.2) Ber. C 62.84 H 6.71 Gef. C 62.72 H 6.59

Methylester (8): Schmp. 82°C (aus Äther). – IR (KBr): 3020 (=CH), 1780–1765 (γ -Lacton), 1750 (CO_2R), 1655 (C=C), 1195, 1175 (C–O–), 1020, 1005 cm^{-1} (=CH). – NMR: $\delta = 1.2$ bis 2.0 ppm (m, 2H), 2.0–2.5 (m, 6H), 2.83 (ddt, $J = 3.5, 8$ und 10.5 Hz, 1-H), 3.35 (d, $J = 10.5$ Hz, 11-H), 3.81 (s, CO_2CH_3), 4.36 (ddd, $J = 3.5, 8$ und 10.5 Hz, 8-H), 5.68 (mc, HC=CH). – MS (711): $m/e = 224$ (3%, M^+), 196 (31), 192 (12), 181 (4), 165 (35), 149 (20), 137 (100), 121 (17).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.69 H 7.27

4,5-Epoxy-10-oxo-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-11-carbonsäure (10): Aus 1,2:5,6-Diepoxy-cyclooctan (3). Ausb. 60%, Schmp. 159°C (aus Äthanol). – IR (KBr): 3600–2400 (CO_2H), 1785 (γ -Lacton), 1730 (CO_2H), 1180, 1160, 1030 cm^{-1} (C–O–). – NMR (A-60, $[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.0\text{--}2.6$ ppm (m, 9H), 2.6–3.1 (m, 4-, 5-H), 3.53 (d, $J = 11$ Hz, 11-H), 4.45 (mc, 8-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (226.2) Ber. C 58.40 H 6.24 Gef. C 57.91 H 6.24

Methylester (11): Schmp. 145°C (aus Methanol). – IR (KBr): 1760 (γ -Lacton), 1740 (CO_2R), 1195, 1175, 1155, 1010 cm^{-1} (C–O–). – NMR: $\delta = 1.2\text{--}2.8$ ppm (m, 9H), 2.8–3.08 (m, 4-, 5-H), 3.37 (d, $J = 10$ Hz, 11-H), 3.85 (s, CO_2CH_3), 4.47 (ddd, $J = 4, 8$ und 11 Hz, 8-H). – MS (CH₇): $m/e = 240$ (1%, M^+), 209 (22), 208 (29), 196 (36), 180 (38), 168 (27), 166 (31), 164 (58), 153 (22), 139 (22), 137 (46), 123 (100), 122 (46).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (240.3) Ber. C 59.99 H 6.71 Gef. C 60.47 H 6.87

10-Oxo-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-11-carbonsäure (13): 4.2 g 7 werden in 150 ml absol. Essigsäure-äthylester an Pd/CaCO₃ hydriert. Ausb. 4.2 g (99%), Öl. – IR (CHCl_3): 3600–2400 (CO_2H), 1780 (γ -Lacton), 1725 (CO_2H), 1190 cm^{-1} (C–O–). – NMR (A-60, CDCl_3): $\delta = 1.61$ ppm (mc, 10H), 2.60–3.07 (m, 1-H), 3.37 (d, $J = 11$ Hz, 11-H), 4.26–4.74 (m, 8-H).

Methylester (14)

a) Aus 13 mit CH_2N_2 .

b) Durch Hydrierung von 100 mg 5 in 20 ml Essigester an Pd/CaCO₃. – Schmp. 75°C (aus Äther). – IR (KBr): 1775 (γ -Lacton), 1745 (CO_2R), 1190, 1175, 1005 cm^{-1} (C–O–). – NMR (CCl_4): $\delta = 1.1\text{--}2.4$ ppm (m, 10H), 2.71 (mc, 1-H), 3.15 (d, $J = 11$ Hz, 11-H), 3.77 (s, CO_2CH_3), 4.29 (dt, $J = 4$ und 9 Hz, 8-H). – MS (711): $m/e = 226$ (3%, M^+), 208 (3), 195 (19), 194 (17), 182 (100), 166 (78), 154 (45), 151 (40), 150 (51), 138 (30), 108 (29).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226.3) Ber. C 63.70 H 8.02 Gef. C 63.46 H 8.12

Allgemeine Darstellung der Lactone 6, 9, 12: 500 mg der jeweiligen umkristallisierten Lacton-carbonsäure werden 10 min auf 160–180°C erhitzt und anschließend im Kugelrohr destilliert bzw. sublimiert.

9-Oxabicyclo[6.3.0]undec-2-en-10-on (6): Aus 4. Ausb. 61%, Sdp. 85–90°C/0.03 Torr, Schmp. 42°C. – IR (KBr): 3030 (=CH), 1790 (γ -Lacton), 1650 (C=C), 1200, 1140, 1030 (C–O–), 985, 970 cm^{-1} (=CH). – NMR: δ = 1.05–1.97 ppm (m, 5H), 2.03–2.68 (m, 3H), 2.51, 2.68 (ABC-Spektrum, J_{AB} = 16.5, J_{AC} = 12.5, J_{BC} = 7.5 Hz, CH_2CO), 2.94–3.33 (m, 1-H), 3.85 (dt, J = 3 und 10.5 Hz, 8-H), 5.57 (mc, HC=CH). – MS (711): m/e = 166 (22%, M^+), 153 (1), 148 (1), 138 (100, M – CO), 123 (10), 113 (17), 109 (21).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.85 H 8.76

9-Oxabicyclo[6.3.0]undec-4-en-10-on (9): Aus 7. Ausb. 90%, Sdp. 85–90°C/0.02 Torr. – IR (CCl_4): 3030 (=CH), 1790 (γ -Lacton), 1200, 1030, 1010 (C–O–), 990 cm^{-1} (=CH). – NMR (CCl_4): δ = 1.25–1.65 ppm (m, 2H), 1.70–2.68 (m, 9H), 4.22 (ddd, J = 4, 8 und 10 Hz, 8-H) 5.62 (mc, HC=CH). – MS (CH-7): m/e = 166 (14%, M^+), 151 (2), 148 (1), 138 (100, M – CO), 123 (25), 111 (28).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.55 H 8.63

4,5-Epoxy-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-10-on (12)

endo-Isomeres: a) Aus 10, Ausb. 62%. Sublimiert bei 80–90°C/0.03 Torr. Schmp. 121°C. – IR (KBr): 1780 (γ -Lacton), 1235, 1025, 1005 (C–O–) cm^{-1} . – NMR: δ = 1.13–1.85 ppm (m, 4H), 1.92–2.52 (m, 6H), 2.57–3.04 (m, 3H), 4.44 (ddd, J = 4.5, 7.5, 10.5 Hz, 8-H). – MS (CH-7): m/e = 182 (4%, M^+), 167 (2), 164 (2, M – H_2O), 154 (27, M – CO), 141 (100, M – C_2H_5), 139 (83, M – CO – CH_3), 138 (35, M – $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 123 (21), 121 (35), 111 (39), 110 (64).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.57 H 7.87

b) 0.15 g 9 werden mit 0.20 g käuflicher, 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 3 ml absol. CH_2Cl_2 innerhalb 1 h oxidiert (Reaktion durch DC verfolgt). Die *m*-Chlorbenzoesäure wird abgenutscht, das Filtrat 3 mal mit NaHCO_3 -Lösung, 2 mal mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und dann mit Wasser neutral gewaschen. Ausb. 0.13 g (79%). Sdp. 110–120°C/0.02 Torr, ölig, z. T. kristallin. Nach NMR-Spektrum 1:1-Isomerengemisch: δ = 4.44 ppm (8-H, *endo*-12), δ = 4.16 ppm (ddd, J = 3, 7 und 10 Hz, 8-H, *exo*-12).

9-Oxabicyclo[6.3.0]undecan-10-on (15): Aus 300 mg 9 werden durch Hydrierung an Pd/ CaCO_3 in Äthylacetat 265 mg (88%) 15 erhalten. Sdp. 90°C/0.02 Torr (Kugelrohr) (Lit.⁸⁾ Sdp. 135 bis 136°C/1 Torr. – IR (CCl_4): 1780 (γ -Lacton), 1210, 1020 cm^{-1} (C–O–). – NMR (A-60, CCl_4): δ = 1.58 ppm (mc, 12H), 2.33 (mc, 3H) 4.27 (mc, 8-H). – MS (CH-7): m/e = 168 (76%, M^+), 150 (9, M – H_2O), 140 (20, M – CO), 139 (27), 126 (22), 122 (100), 111 (52), 108 (74).

2,3-Epoxy-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-10-on (16) (vermutlich *exo*-Isomeres): 0.19 g 6 werden mit 0.30 g *m*-Chlorperbenzoesäure in 6 ml CH_2Cl_2 in 2 d oxidiert. Ausb. 0.14 g (67%). Sublimiert bei 100–110°C/0.02 Torr (Kugelrohr). Schmp. 100°C. – IR (KBr): 1780 (γ -Lacton), 1220, 1005 cm^{-1} (C–O–). – NMR: δ = 1.09–1.90 ppm (m, 6H), 1.94–2.58 (m, 4H), 2.67–3.02 (m, 3H), 4.06 (dt, J = 3 und 10 Hz, 8-H). – MS (711): m/e = 182 (3%, M^+), 167 (7), 154 (17, M – CO), 149 (13), 141 (33), 138 (35), 126 (26), 124 (22), 113 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.63 H 7.79

Allgemeine Darstellung der Methylenlactone 17–20: 20 mmol der umkristallisierten Lacton-carbonsäure, 7.3 g (100 mmol) Diäthylamin und 20 ml Formalinlösung werden 30 min bei 80°C gerührt, dann werden 2.0 g Natriumacetat und 20 ml Eisessig zugegeben, 15–30 min wird auf 80–90°C erwärmt, dann abgekühlt, 3 mal mit CH_2Cl_2 extrahiert, die Extrakte werden 2 mal mit 3proz. Salzsäure, 2 mal mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung und dann mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen wird i. Vak. ohne zu Erwärmen eingengt.

11-Methylen-9-oxabicyclo[6.3.0]undec-2-en-10-on (17): Aus 4. Ausb. 97%, Schmp. 51°C (aus Äther). – IR (KBr): 3020 (=CH), 1775 (γ -Lacton), 1670 (C=C), 1150, 1030, 1010 (C–O–),

⁸⁾ G. S. Saharia und M. P. Tyagi, Indian J. Chem. 1968, 69.

990, 970, 950 cm^{-1} (=CH). – NMR: δ = 1.2–2.0 ppm (m, 5H), 2.1–2.5 (m, 3H), 3.70 (mc, 1-H), 3.78 (dt, J = 3 und 10 Hz, 8-H), 5.52 (d, J = 3 Hz, =CH), 6.17 (d, J = 3.5 Hz, =CH), 5.59–5.94 (m, HC=CH). – MS (CH-7): m/e = 178 (46%, M^+), 160 (13, $M - \text{H}_2\text{O}$), 150 (10, $M - \text{CO}$), 149 (17), 145 (16), 131 (100), 121 (21), 117 (21), 108 (59).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.02 H 7.80

11-Methylen-9-oxabicyclo[6.3.0]undec-4-en-10-on (18): Aus 7. Ausb. 87%, Sdp. 100–110°C/0.02 Torr (Kugelrohr). – IR (CHCl_3): 3040, 3020 (=CH), 1765 (γ -Lacton), 1665 (C=C), 1160, 1020 (C–O–), 990 950 cm^{-1} (=CH). – NMR (CCl_4): δ = 1.3–1.7 ppm (m, 2H), 2.26 (mc, 6H), 2.83 (dqui, br, J = 3.5 und 7.5 Hz, 1-H), 4.22 (ddd, $J_{1,8}$ = 7.5, $J_{7,8}$ = 3.5, $J_{7,8}$ = 10.5 Hz, durch Spinentkopplung bestimmt, 8-H), 5.41 (d, J = 3 Hz, =CH), 5.68 (mc, HC=CH), 6.08 (d, J = 3.5 Hz, =CH). – MS (CH-7): m/e = 178 (78%, M^+), 163 (3), 160 (3, $M - \text{H}_2\text{O}$), 150 (100, $M - \text{CO}$), 135 (59), 122 (62), 107 (37).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 73.80 H 7.96

11-Methylen-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-10-on (19): Aus 13. Ausb. 88%, Sdp. 100–110°C/0.04 Torr (Kugelrohr). – IR (CCl_4): 1770 (γ -Lacton), 1670 (C=C), 1150, 1040, 1000 (C–O–), 950 cm^{-1} (=CH₂). – NMR: δ = 1.20–1.94 ppm (m, 10H), 1.94–2.44 (m, 2H), 2.87 (mc, 1-H), 4.41 (ddd, J = 4, 8 und 10 Hz, 8-H), 5.48 (d, J = 3 Hz, =CH), 6.22 (d, J = 3.5 Hz, =CH). – MS (CH-7): m/e = 180 (100%, M^+), 162 (1, $M - \text{H}_2\text{O}$), 152 (9, $M - \text{CO}$), 151 (9), 137 (8), 124 (25), 123 (15), 110 (20), 109 (30), 108 (30).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (180.2) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.67 H 9.12

4,5-Epoxy-11-methylen-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-10-on (20)

(endo-Isomeres): a) Aus 10. Ausb. 84%, Schmp. 107°C (aus Äthanol). – IR (KBr): 3100 (=CH), 1765 (γ -Lacton), 1660 (C=C), 1150, 1020 (C–O–), 980, 935 cm^{-1} (=CH). – NMR: δ = 1.15 bis 1.90 ppm (m, 4H), 2.05–2.70 (m, 5H), 2.80–3.06 (m, 4-, 5-H), 4.40 (ddd, J = 4.5, 6.5 und 11.5 Hz, 8-H), 5.60 (d, J = 3 Hz, =CH), 6.32 (d, J = 3.5 Hz, =CH). – MS (711): m/e = 194 (18%, M^+), 176 (5, $M - \text{H}_2\text{O}$), 170 (17), 166 (23, $M - \text{CO}$), 165 (18), 153 (87), 151 (100), 150 (55), 133 (24), 126 (19), 124 (55).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.84 H 7.14

b) Aus 0.63 g Rohsäure 10 werden 0.22 g verunreinigtes 20 erhalten, das nach NMR-Spektrum beide Isomeren im Verhältnis *endo:exo* ca. 10:2 enthält.

c) *exo*-20: Zu 0.32 g 18 in 2 ml CH_2Cl_2 werden 0.41 g *m*-Chlorperbenzoesäure in 7 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wird aufgearbeitet. Ausb. 0.29 g (83%), ölig, wird im Kühlschrank kristallin (nach NMR-Spektrum *endo*-20:*exo*-20 ca. 1:1.4). Die abgesaugten Kristalle werden aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 71°C (nach NMR-Spektrum noch ca. 10% *endo*-Isomeres vorhanden). – IR (KBr): 3080 (=CH), 1770 (γ -Lacton), 1655 (C=C), 1160, 1035 (C–O–), 960, 925 cm^{-1} (=CH). – NMR: δ = 1.15–1.90 ppm (m, 4H), 2.04–2.55 (m, 5H), 2.74–3.10 (m, 4-, 5-H), 4.12 (ddd, J = 2.5, 6.5 und 10.5 Hz, 8-H), 5.58 (d, J = 3 Hz, =CH), 6.30 (d, J = 3.5 Hz, =CH).

2,3-Epoxy-11-methylen-9-oxabicyclo[6.3.0]undecan-10-on (21) (vermutlich *exo*-Isomeres): Zu 0.89 g 17 in 2 ml CH_2Cl_2 werden 1.10 g *m*-Chlorperbenzoesäure in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach 1 h wird aufgearbeitet. Ausb. 0.83 g (86%), Schmp. 64°C (aus Äther). – IR (KBr): 1775 (γ -Lacton), 1675 (C=C), 1145, 1025 (C–O–), 980, 950 cm^{-1} (=CH). – NMR: δ = 1.10–2.45 ppm (m, 8H), 2.51–2.81 (m, 1H), 2.84–3.10 (m, 4-, 5-H), 3.99 (dt, J = 2.5 und 10.5 Hz, 8-H), 5.86 (d, J = 3 Hz, =CH), 6.27 (d, J = 3.5 Hz, =CH). – MS (711): m/e = 194 (16%, M^+), 176 (3, $M - \text{H}_2\text{O}$), 166 (12, $M - \text{CO}$), 165 (16), 148 (37), 137 (47), 125 (100), 109 (74).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.62 H 7.20