

Elektrophile Öffnung photochemisch erzeugter Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivate – Eine zweistufige 3,3-Dimethylcyclopentan-Anellierung

Ulf Mißlitz, Hartmut Primke und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 19. September 1988

Keywords: [2 + 2] Cycloaddition of 3,3-dimethylcyclopropene / Ring-anellated bicyclo[2.1.0]pentanes / Hydroxymercuration of bicyclo[2.1.0]pentanes / 3,3-Dimethylcyclopentane anellation

Photochemisch initiierte [2 + 2]-Cycloaddition von 3,3-Dimethylcyclopropen an 2-Cycloalken-1-one **4a–e** ergab – allerdings in mäßigen Ausbeuten – die Tricyclen **7a–e** mit anellierten 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pentan-Einheiten. Die katalytische Hydrierung der Bicyclo[2.1.0]pentane **7a/7c** verlief regioselektiv zu den Bicyclen **17a/17c** mit *gem*-Dimethyl-substituierter, anellierter Cyclopentan-Einheit. Die Behandlung der Carbonyl-geschützten Bicyclo[2.1.0]pentane **16a/16c** mit Quecksilber(II)-acetat in THF/Wasser oder THF/Methanol und nachfolgende reduktive Demercurierung lieferte die *gem*-Dimethyl-substituierten *endo*-Hydroxy- bzw. *endo*-Methoxycyclopentane **18–21** mit praktisch vollständiger Diastereo-, jedoch ohne erkennbare Regioselektivität. Hydroxymercuriertes **7c** ergab nach Erwärmen das regioselektiv gebildete β -Eliminierungsprodukt *endo*-7-Hydroxy-8,8-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1(9)-en-2-on (**23**). Bei analoger Behandlung wurde hydroxymercuriertes **7a** unverändert zurückgewonnen.

Electrophilic Opening of Photochemically Generated Bicyclo[2.1.0]pentane Derivatives – A Two-Step 3,3-Dimethylcyclopentane Anellation

Tricyclic compounds **7a–e** with 5,5-dimethylbicyclo[2.1.0]pentane subunits were obtained – although in poor yields – by photochemically initiated [2 + 2] cycloaddition of 3,3-dimethylcyclopropene to 2-cycloalken-1-ones **4a–e**. Catalytic hydrogenation of bicyclo[2.1.0]pentanes **7a/7c** proceeded regioselectively to give bicyclic compounds **17a/17c** with *gem*-dimethyl-substituted cyclopentane units. Treatment of carbonyl-protected bicyclo[2.1.0]pentanes **16a/16c** with mercury(II) acetate in THF/water or THF/methanol followed by reductive demercuration afforded – with practically quantitative diastereo-, but no recognizable regioselectivity – *gem*-dimethyl-substituted hydroxy- or methoxycyclopentanes **18–21**, respectively. Upon warming under reflux the hydroxymercurated ketone **7c** gave the regioselectively formed β -elimination product *endo*-7-hydroxy-8,8-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1(9)-en-2-one (**23**). Upon analogous treatment, however, hydroxymercurated **7a** was recovered unchanged.

Bei der Entwicklung neuer Synthesestrategien für cyclopentanoide Terpen-Naturstoffe¹⁾ wie Illudol (**1**)²⁾, Illudin M (**2**)³⁾, Coriolin (**3**)⁴⁾ und ähnliche stießen wir auf das Bedürfnis nach Methoden zur direkten Anellierung einer 3,3-Dimethylcyclopentan-, 3,3-Dimethylcyclopenten- oder gar substituierten 3,3-Dimethylcyclopenten-Einheit. In Anbetracht der Berichte von Arnold et al.⁵⁾ sowie Padwa und Mitarbeitern⁶⁾ über photochemisch initiierte inter- und intramolekulare Cycloadditionen von substituierten Cyclopropenen erschien es lohnend, das Verhalten von 3,3-Dimethylcyclopropen (DMCP) gegenüber elektronisch angeregten Cycloalkenonen zu testen.

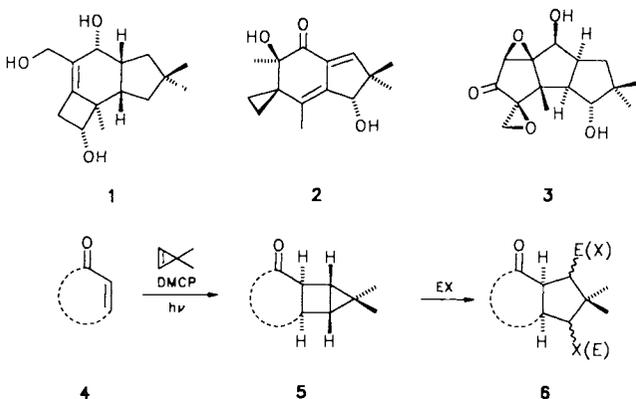
In einer Folge aus photochemischer [2 + 2]-Cycloaddition von DMCP an 2-Cycloalken-1-one **4** und anschließender elektrophiler Öffnung der hochgespannten σ -Bindung in **5** sollten die funktionalisierten bicyclischen Ketone **6** mit einer geminalen Dimethylgruppierung zugänglich sein.

Photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von 3,3-Dimethylcyclopropen (DMCP) an 2-Cycloalken-1-one

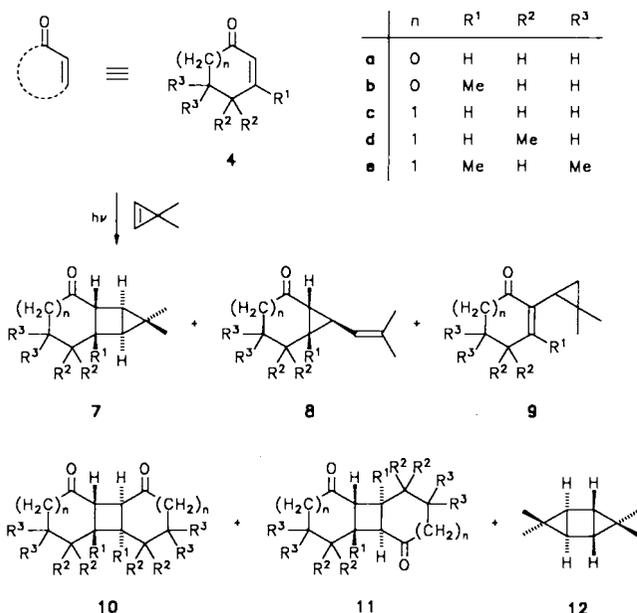
Die Bestrahlung von Lösungen der 2-Cycloalken-1-one **4** in überschüssigem, flüssigem 3,3-Dimethylcyclopropen (5facher molarer Überschuß) bei 0°C mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 290$ bzw. 330 nm lieferte komplexe Produktgemische (Schema 1).

Aus **4a, c** bzw. **d** und DMCP isolierte man mit 25–37% Ausbeute Mischungen der gekreuzten Photoaddukte **7a/8a**, **7c/8c** bzw. **7d/8d**, während die Photolyse von **4b** bzw. **4e** in DMCP zu Mischungen aus **7b/9b** bzw. **7e/9e** führte (s. Tab. 1).

Als Nebenprodukte konnten stets die Photodimeren **10** und **11** der Cycloalkenone **4** identifiziert werden; darüber hinaus wirkten die Enone **4** offenbar als Triplett-Sensibilisatoren auf DMCP und initiierten dessen Photodimerisierung zu **12**.



Schema 1



Tab. 1. Photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von 3,3-Dimethylcyclopropen an 2-Cycloalken-1-one (4)

4	n	R ¹	R ²	R ³	Zeit ^{a,b)} [h]	Produktverhältnis ^{c)} (Ausbeuten ^{d)} in %)
a	0	H	H	H	20	7a/8a = 1.2 (19/18)
b	0	Me	H	H	72	7b/9b = 3.2 (16/9)
c	1	H	H	H	8	7c/8c = 2.2 (22/13)
d	1	H	Me	H	20	7d/8d = 1.6 (15/13)
e	1	Me	H	Me	72	7e/9e = 0.77 (14/12)

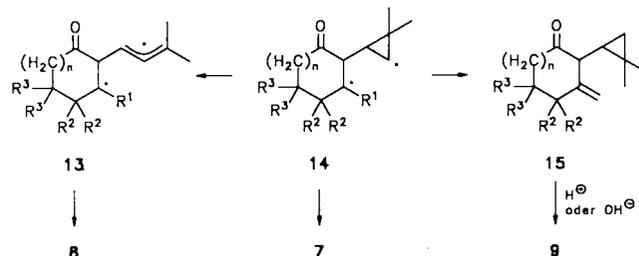
a) Vollständige Umsetzung von 1a–e. — b) Pyrex-Glas-Filter mit 20% Transmission bei 290 nm; bei Verwendung eines Uran-Glas-Filter mit 20% Transmission bei 330 nm war nach gleichen Bestrahlungszeiten das Produktverhältnis gleich. — c) Gaschromatographisch ermittelt. — d) Isolierte Produkte, durch Säulenchromatographie.

Die Konstitutionen der Cycloaddukte 7–9 wurden anhand der charakteristischen Banden und Signale in den IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aufgeklärt (s. exp. Teil).

Die *exo,cis*-Konfiguration der tricyclischen Ketone 7a–e wurde exemplarisch für 7a bzw. 7c anhand der ¹H-¹H-Kopplungskonstanten ³J_{H,H} der Cyclobutyl-Protonen sichergestellt (7a: ³J_{1,8} = 2.0, ³J_{6,8} = 4.6, ³J_{5,6} = 1.8 Hz, ³J_{1,5} verdeckt; 7c: ³J_{1,9} = 1.2, ³J_{7,9} = 5.5, ³J_{6,7} = 0.7 Hz, ³J_{1,6} verdeckt). Entsprechend konnte die *exo*-Konfiguration der Isobutenyl-Gruppe in 8a, c und d exemplarisch für 8d mit Hilfe der ¹H-¹H-Kopplungskonstanten ³J_{H,H} der Cyclopropyl-Protonen aufgeklärt werden (8d: ³J_{1,6} = 7.8, ³J_{6,7} = 4.8, ³J_{1,7} = 3.8 Hz).

Die Bildung der gekreuzten Photocycloaddukte 7, 8 und 9 läßt sich mit dem von de Mayo⁷⁾ vorgeschlagenen Mechanismus für die intermolekulare photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von konjugierten Enonen an Olefine erklären

Schema 2



(s. Schema 2). Demzufolge reagiert 4 nach Anregung zum n,π^* -Singulett-Zustand (S₁) und anschließender quantitativer Spinumkehr zu den energetisch fast entarteten niedrigsten n,π^* - oder π,π^* -Triplett-Zuständen mit DMCP zum 1,4-Diradikal 14. Mit R¹ = H kann 14 unter intramolekularer Rekombination die Bicyclo[2.1.0]pentane 7 ergeben. Disrotatorische Öffnung des Dreirings in 14 mit einer Aktivierungsenergie von 30–40 kcal/mol⁸⁾ führt zu 13 und dessen anschließende Rekombination zu den Vinylcyclopropanen 8. Mit R¹ = Me kann 14 ebenfalls unter Rekombination 7 bilden; die intramolekulare Wasserstoffabstraktion 14 → 15 ist allerdings in diesem Falle mit einer Aktivierungsenergie von ca. 7 kcal/mol⁹⁾ gegenüber der disrotatorischen Ringöffnung⁸⁾ begünstigt. Das säure- und basenlabile β,γ -ungesättigte Keton 15, das nur im Rohproduktgemisch ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, isomerisiert unter den Bedingungen der Aufarbeitung und Isolierung zu 9.

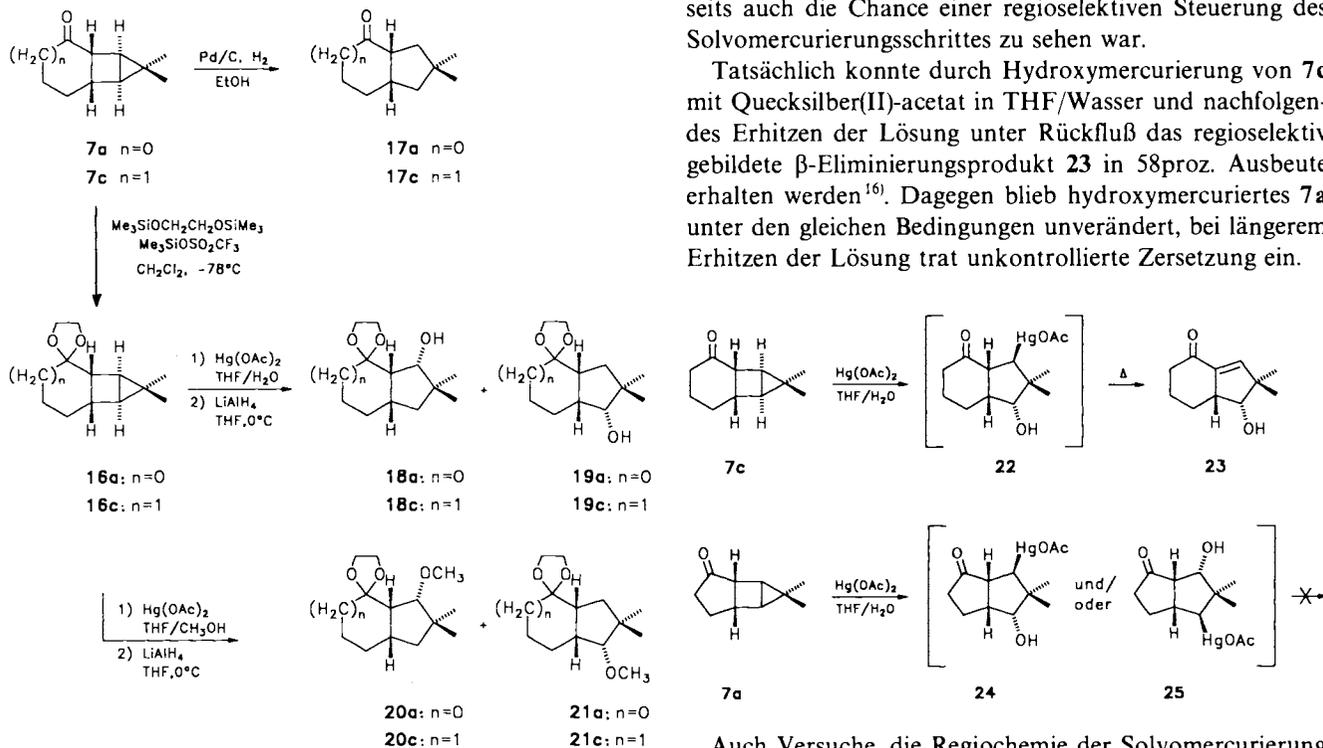
Elektrophile Öffnung der Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivate

Die elektrophile Öffnung der neuen Bicyclo[2.1.0]pentan-Derivate wurde an den mit 19 bzw. 22% Ausbeute am besten zugänglichen Photoaddukten 7a und 7c und den daraus mit 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan und katalytischen Mengen Trifluormethansulfonsäure-(trimethylsilyl)ester¹⁰⁾ quantitativ erhältlichen Ethylenacetalen 16a bzw. 16c (s. Schema 3) erprobt.

Die für die Erzeugung einer anellierten 3,3-Dimethylcyclopentan-Einheit wie in Illudol (1) wichtige katalytische Hydrierung der gespannten σ -Bindung verlief bei 7a und 7c über Palladium in Ethanol¹¹⁾ vollständig regioselektiv und führte mit 89 bzw. 96% Ausbeute ausschließlich zu 17a bzw. 17c (s. Schema 3). Die für eine Synthese von Illudin M (2) essentielle Einführung eines Oxysubstituierten in α -Stellung zur geminalen Dimethylgruppierung wurde mit der Reaktionsfolge Oxymymercurierung/Hydrodemercurierung^{12,13)} versucht. Dazu wurden 16a bzw. 16c mit Quecksilber(II)-acetat in THF/Wasser bzw. THF/Methanol hydroxy- bzw. methoxymymercuriert. Nach Reduktion der Solvomercurierungsprodukte mit LiAlH₄ in THF konnten quantitativ Mischungen der regioisomeren *endo*-Alkohole 18a/19a und 18c/19c bzw. der regioisomeren *endo*-Methylether 20a/21a und 20c/21c isoliert werden (s. Schema 3). Die gaschromatographische Trennung der Regioisomeren war zwar verlustreich, führte aber zu den reinen *endo*-Alkoholen 18a, 18c,

19a und **19c** bzw. den reinen *endo*-Methylethern **20a**, **20c**, **21a** und **21c** (s. Tab. 2).

Schema 3



Tab. 2. Produktverteilung bei der Oxymercurierung/Hydrodemercurierung von **16a** und **16c**

Regioisomerenverhältnis ^{a)}	Ausbeuten ^{b)} (%)
18a : 19a = 1.0	18a/19a : 24/23
20a : 21a = 0.9	20a/21a : 24/23
18c : 19c = 1.0	18c/19c : 20/22
20c : 21c = 0.7	20c/21c : 21/23

^{a)} Nach analytischem Gaschromatogramm. — ^{b)} Isolierte Produkte, durch präparative Gaschromatographie.

Die vorgeschlagene *endo*-Konfiguration der Alkohole **18/19** bzw. der Methylether **20/21** wurde durch Vergleich der gemessenen und der für das *endo*- bzw. *exo*-Epimere nach der Karplus-Conroy-Gleichung¹⁴⁾ abgeschätzten Kopplungskonstanten $^3J_{H,H}$ zwischen dem Proton der sekundären Hydroxymethylen- bzw. Methoxymethylen-Einheit und dem benachbarten Brückenkopf-Proton belegt. Die dazu mit Hilfe des MM2-Kraftfeldes¹⁵⁾ berechneten Geometrien von **18/19** und **20/21** zeigten Torsionswinkel von $23^\circ/4^\circ$ bzw. $25^\circ/30^\circ$ zwischen den in Frage stehenden Protonen. Diese passen zu den gemessenen $^3J_{H,H}$ -Werten von 8.4/6.8 und 8.0/6.8 Hz wesentlich besser als die Torsionswinkel $103^\circ/142^\circ$ bzw. $110^\circ/140^\circ$, die für die *exo*-Epimere berechnet wurden.

Im Hinblick auf eine Anwendung in der Synthese von **2** wird der Wert dieser elektrophilen Funktionalisierung der Tricyclen **16** stark geschmälert durch den vollständigen

Mangel an Regioselektivität. Obwohl diese Reaktionsfolge an den nicht Carbonyl-geschützten Ketonen **7** Komplikationen beim Hydrodemercurierungsschritt erwarten ließ, wurden entsprechende Versuche unternommen, da andererseits auch die Chance einer regioselektiven Steuerung des Solvomercurierungsschrittes zu sehen war.

Tatsächlich konnte durch Hydroxymercurierung von **7c** mit Quecksilber(II)-acetat in THF/Wasser und nachfolgendes Erhitzen der Lösung unter Rückfluß das regioselektiv gebildete β -Eliminierungsprodukt **23** in 58proz. Ausbeute erhalten werden¹⁶⁾. Dagegen blieb hydroxymercuriertes **7a** unter den gleichen Bedingungen unverändert, bei längerem Erhitzen der Lösung trat unkontrollierte Zersetzung ein.

Auch Versuche, die Regiochemie der Solvomercurierung von **7a** durch Reduktion des Rohprodukts mit NaBH₄ bzw. Tributylzinnhydrid aufzuklären, blieben ohne Erfolg. Dabei konnten keine definierten Produkte gefaßt werden.

Die vorgestellte Methode ist demnach vorteilhaft nur bei Cyclohexanon-Derivaten zu verwenden. Auch die kürzlich von Franck-Neumann et al.¹⁷⁾ publizierte thermische Fünfringanelierung mittels 3,3-Dimethylcyclopropencarbonsäureester hat nur eine sehr eingeschränkte Anwendungsbreite.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Me 405/14-1,2) und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell sowie den Firmen BASF AG, Hoechst AG, Hüls AG und Bayer AG durch Sachspenden unterstützt. U. M. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WM 270 ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.15$ für [D₅]Benzol, 2.04 für [D₅]Aceton. — ¹³C-NMR: Bruker WM 400 ($\delta = 128.00$ für [D₆]Benzol); die Interpretation wurde in der Regel anhand von DEPT-Spektren¹⁸⁾ vorgenommen, positive (CH oder CH₃) bzw. negative (CH₂) Phasen sind durch + bzw. −, Verschwinden des Signals (C) durch ∅ gekennzeichnet. — IR: Perkin-Elmer 297 und 399. — MS: Varian MAT CH-7 und 311 A. — GC: analytisch: Siemens L 402 (Trägergas Stickstoff; Säule 6' × 1/8", V2A-Stahl, 3% SE 54 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 80–100 mesh); präparativ: Varian Aerograph 920 (Trägergas Wasserstoff; Säule 6' × 3/8", Teflon, 10% SE 30 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 60–80 mesh). — SC: Aluminiumoxid Woelm (Aktivitätsstufe III). — DC: Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie (Merck) und Aluminiumoxid BF₂₅₄ auf Kunststoffolie (Macherey &

Nagel). — Schmp.: Electrothermal Melting Point Apparatus, Werte unkorrigiert.

3,3-Dimethylcyclopropen (DMCP) wurde nach Binger¹⁹⁾ aus 1-Brom-2,2-dimethylcyclopropan^{20,21)} dargestellt. — 2-Cyclopenten-1-on (**4a**), 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on (**4b**), 2-Cyclohexen-1-on (**4c**), 4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**4d**), 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (**4e**), 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan und Trifluormethansulfonsäure-(trimethylsilyl)ester (alle Aldrich-Chemie) wurden kommerziell erworben.

Photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von 3,3-Dimethylcyclopropen (DMCP) an 2-Cycloalken-1-one (4)

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Die Photolysen wurden in 20-ml-Sovirel-Schraubdeckel-Reagenzglasern durchgeführt, die vor einem Quarz-Tauchschaft, bestückt mit einem Pyrex-Filter (20% Transmission bei 290 nm) bzw. Uran-Filter (20% Transmission bei 330 nm) und einer 450-W-Hg-Mitteldrucklampe (Hanovia, Typ 6515-34) zentriert befestigt wurden. Dieses Ensemble wurde in einem Dewar-Gefäß kontinuierlich mit einem Kryomaten auf ca. 0 °C gekühlt. In dieser Apparatur wurden drei Lösungen aus jeweils 10,0 mmol **4** in jeweils 3,1 g (5,0 ml, 45,5 mmol) DMCP 8–72 h bestrahlt. Die Reaktion wurde gaschromatographisch [Temp.-Programm: 100 °C (4 min), 25 °C/min, 200 °C (2 min), 25 °C/min, 230 °C] überwacht und nach vollständigem Umsatz von **4** abgebrochen. Anschließend wurde überschüssiges DMCP in eine auf –78 °C gekühlte Vorlage überkondensiert. Die vereinigten rohen Bestrahlungsprodukte wurden in 500 ml *n*-Pentan aufgenommen und über 20 g Aluminiumoxid (Säule 10 × 3 cm) filtriert. Danach wurde i. Wasserstrahlvak. bei 50 °C eingengt und der Rückstand durch SC gereinigt, wobei im allgemeinen nur die gekreuzten Photoaddukte **7** und **8** bzw. **9** aufgefangan wurden.

3,3-Dimethyl-cis,exo-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-6-on (7a) und exo-6-(2-Methyl-1-propenyl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (8a): Nach der AAV wurden 2,46 g (30,0 mmol) 2-Cyclopenten-1-on (**4a**) 20 h bestrahlt. Anschließend wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt durch SC an 300 g Aluminiumoxid (Säule 50 × 2,5 cm, Laufmittel 2000 ml *n*-Pentan/Diethylether 5:1) getrennt.

Fraktion I ($R_f = 0,56$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 855 mg (19%) **7a**, farbloses Öl. — IR (Film): 3020 cm^{-1} , 2950, 2930, 2875 (CH), 1695 (C=O). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): $\delta = 0,72$ (s, 3H, CH₃), 0,85 (m_c, 1H), 0,92 (s, 3H, CH₃), 1,00 (m_c, 1H), 1,42–1,66 (m, 2H), 1,86–2,13 (m, 3H), 2,49–2,71 (m, 1H). — ¹³C-NMR (100,62 MHz, [D₆]Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 13,94$ (+), 23,30 (Ø), 23,62 (+), 26,71 (–), 27,30 (+), 30,69 (+), 35,62 (–), 36,53 (+), 46,87 (+), 216,50 (Ø). — MS (70 eV): m/z (%) = 150 (26, M⁺), 135 (14, M – CH₃), 108 (88), 93 (100).

C₁₀H₁₄O (150,1) Ber. C 79,95 H 9,39
Gef. C 79,91 H 9,43

II ($R_f = 0,36$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 810 mg (18%) **8a**, farbloses Öl. — IR (Film): 3020 cm^{-1} , 2960, 2920, 2870 (CH), 1715 (C=O), 1045, 880, 825. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): $\delta = 1,38$ –1,80 (m, 7H), 1,50 (d, 3H, CH₃), 1,54 (d, 3H, CH₃), 4,32 [dq, 1H, –CH=C(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (100,62 MHz, [D₆]Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 16,22$ (+), 22,86 (–), 25,42 (+), 26,12 (+), 28,92 (+), 32,29 (–), 36,26 (+), 123,61 (+), 132,96 (Ø), 210,72 (Ø). — MS (70 eV): m/z (%) = 150 (41, M⁺), 135 (17, M – CH₃), 107 (72), 106 (67), 94 (14), 93 (100, M – C₄H₉). C₁₀H₁₄O Ber. 150,1044 Gef. 150,1061 (MS)

1,3,3-Trimethyl-cis,exo-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-6-on (7b) und 2-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-3-methyl-2-cyclopenten-1-on (9b): Nach der AAV wurden 2,88 g (30,0 mmol) 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on

(**4b**) 72 h bestrahlt. Anschließend wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt durch SC an 300 g Aluminiumoxid (Säule 50 × 2,5 cm, Laufmittel 2000 ml *n*-Pentan/Diethylether 5:1) getrennt.

Fraktion I ($R_f = 0,61$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 787 mg (16%) **7b**, farbloses Öl. — IR (Film): 3040 cm^{-1} , 2990, 2940, 2920, 2860 (CH), 1730 (C=O), 1020, 1005. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): $\delta = 0,67$ (s, 3H, CH₃), 0,77 (s, 3H, CH₃), 0,84 (dd, 1H), 0,97 (s, 1H), 1,05 (s, 3H, CH₃), 1,35 (m_c, 1H), 1,68 (m_c, 1H), 2,02 (m_c, 1H), 2,12 (bs, 1H), 2,57 (m_c, 1H). — ¹³C-NMR (100,62 MHz, [D₆]Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 17,23$ (+), 23,17 (+), 24,43 (Ø), 24,81 (+), 25,41 (+), 34,03 (+), 36,04 (–), 37,73 (–), 42,47 (Ø), 51,64 (+), 215,72 (Ø). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (3, M⁺), 149 (29, M – CH₃), 121 (26, M – C₃H₇), 109 (18), 108 (51), 107 (57, M – C₄H₉), 105 (23), 93 (100, M – C₅H₁₁). C₁₁H₁₆O Ber. 164,1201 Gef. 164,1212 (MS)

II ($R_f = 0,37$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 443 mg (9%) **9b**, farbloses Öl. — IR (Film): 3060 cm^{-1} , 2990, 2940, 2920, 2860 (CH), 1695 (C=O), 1650, 1635, 1625 (C=C), 1030, 1005, 990. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): $\delta = 0,66$ (m_c, 1H), 0,96 (s, 3H, CH₃), 1,09 (t, 1H), 1,18 (s, 3H, CH₃), 1,28 (m_c, 1H), 1,57 (s, 3H, CH₃), 1,75 (m_c, 2H), 2,00 (m_c, 2H). — ¹³C-NMR (100,62 MHz, [D₆]Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 16,90$ (Ø), 17,10 (+), 18,11 (–), 20,50 (+), 21,00 (+), 27,06 (+), 31,03 (–), 34,63 (–), 138,10 (Ø), 170,71 (Ø), 207,30 (Ø). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (49, M⁺), 150 (12), 149 (100, M – CH₃).

C₁₁H₁₆O Ber. 164,1201 Gef. 164,1194 (MS)

8,8-Dimethyl-cis,exo-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nonan-2-on (7c) und exo-7-(2-Methyl-1-propenyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (8c): Nach der AAV wurden 2,88 g (30,0 mmol) 2-Cyclohexen-1-on (**4c**) 8 h bestrahlt. Anschließend wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt durch SC an 300 g Aluminiumoxid (Säule 50 × 2,5 cm, Laufmittel 2000 ml *n*-Pentan/Diethylether 5:1) getrennt.

Fraktion I ($R_f = 0,54$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 1082 mg (22%) **7c**, farbloses Öl. — IR (Film): 3010 cm^{-1} , 2950, 2940, 2930, 2850 (CH), 1705 (C=O). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): $\delta = 0,76$ (s, 3H, CH₃), 0,88 (d, 1H), 1,00 (s, 3H, CH₃), 1,26–1,44 (m, 4H), 1,78–2,06 (m, 3H), 2,26 (d, 1H), 2,33–2,47 (m, 1H). — ¹³C-NMR (100,62 MHz, [D₆]Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 13,54$ (+), 19,47 (–), 21,97 (Ø), 23,97 (+), 27,28 (+), 27,46 (–), 30,61 (+), 33,33 (+), 39,07 (–), 44,34 (+), 211,57 (Ø). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (44, M⁺), 149 (12, M – CH₃), 121 (23), 108 (47), 93 (100).

C₁₁H₁₆O (164,3) Ber. C 80,44 H 9,82
Gef. C 80,36 H 9,99

II ($R_f = 0,31$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 640 mg (13%) **8c**, farbloses Öl. — IR (Film): 3010 cm^{-1} , 2940, 2920, 2840 (CH), 1675 (C=O), 1050, 990, 960, 930. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): $\delta = 1,07$ –1,20 (m, 3H), 1,29–1,50 (m, 1H), 1,53 (d, 3H, CH₃), 1,56 (d, 3H, CH₃), 1,69 (dd, 1H), 1,79 (m_c, 1H), 1,94–2,07 (m, 2H), 4,46 [dq, 1H, –CH=C(CH₃)₂]. — ¹³C-NMR (100,62 MHz, [D₆]Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 18,25$ (+), 19,18 (–), 21,40 (–), 23,33 (+), 25,26 (+), 25,37 (+), 34,86 (+), 37,06 (–), 125,24 (+), 133,05 (Ø), 204,18 (Ø). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (67, M⁺), 108 (15), 107 (42), 106 (25), 105 (13), 104 (15), 95 (18), 94 (21), 93 (100, M – C₄H₉).

C₁₁H₁₆O Ber. 164,1201 Gef. 164,1178 (MS)

5,5,8,8-Tetramethyl-cis,exo-tricyclo[4.3.0.0^{7,9}]nonan-2-on (7d) und 5,5-Dimethyl-exo-7-(2-methyl-1-propenyl)bicyclo[4.1.0]heptan-2-on (8d): Nach der AAV wurden 3,72 g (30,0 mmol) 4,4-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on (**4d**) 20 h bestrahlt. Anschließend wurde auf-

gearbeitet und das Rohprodukt durch SC an 300 g Aluminiumoxid (Säule 50 × 2.5 cm, Laufmittel 3000 ml *n*-Pentan/Diethylether 10:1) getrennt.

Fraktion I ($R_f = 0.59$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 864 mg (15%) **7d**, farbloses Öl. — IR (Film): 3010 cm^{-1} , 2950, 2920, 2860 (CH), 1710 (C=O), 1025, 985, 810. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.69$ (s, 3H, CH_3), 0.72 (s, 3H, CH_3), 0.74–0.78 (m, 1H), 0.78 (s, 3H, CH_3), 1.16 (s, 3H, CH_3), 1.16–1.37 (m, 3H), 1.89 (m, 1H), 2.10 (m, 1H), 2.20–2.45 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 18.54$ (+), 22.36 (\emptyset), 23.54 (+), 25.98 (+), 27.31 (+), 28.82 (+), 29.90 (+), 32.42 (\emptyset), 37.47 (–), 43.07 (–), 43.97 (+), 54.54 (+), 205.75 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 192 (6, M^+), 177 (46, $\text{M} - \text{CH}_3$), 136 (42), 135 (42), 133 (11), 123 (11), 122 (16), 121 (100, $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. 192.1514 Gef. 192.1516 (MS)

II ($R_f = 0.50$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 749 mg (13%) **8d**, weißer Feststoff, Schmp. 32–33°C. — IR (Film): 3040 cm^{-1} , 2950, 2920, 2870 (CH), 1685 (C=O), 1030, 1020, 910, 890, 845. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.81$ (s, 3H, CH_3), 0.85 (s, 3H, CH_3), 0.85–1.02 (m, 2H), 1.11–1.26 (m, 2H), 1.55 (6H, 2 × CH_3), 1.76 (dd, 1H), 1.92–2.12 (m, 2H), 4.48 [d, 1H, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 18.18$ (+), 22.77 (+), 25.42 (+), 26.87 (+), 28.51 (\emptyset), 29.89 (+), 31.58 (–), 33.44 (–), 35.76 (+), 37.67 (+), 125.27 (+), 132.83 (\emptyset), 204.08 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 192 (100, M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. 192.1514 Gef. 192.1512 (MS)

4.4.6,8,8-Pentamethyl-cis,exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan-2-on (**7e**) und 2-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-on (**9e**): Nach der AAV wurden 4.14 g (30.0 mmol) 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (**4e**) 72 h bestrahlt. Anschließend wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt durch SC an 300 g Aluminiumoxid (Säule 50 × 2.5 cm, Laufmittel 3000 ml *n*-Pentan/Diethylether 10:1) getrennt.

Fraktion I ($R_f = 0.79$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 865 mg (14%) **7e**, farbloses Öl. — IR (Film): 3010 cm^{-1} , 2950, 2855 (CH), 1740 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.72$ (s, 3H, CH_3), 0.75 (s, 3H, CH_3), 0.84 (s, 3H, CH_3), 0.86 (d, 1H), 0.90 (s, 3H, CH_3), 1.15 (s, 3H, CH_3), 1.26 (d, 1H), 1.36 (dd, 1H), 1.60 (d, 1H), 2.11 (bs, 2H), 2.28 (bs, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 16.42$ (+), 25.04 (+), 25.50 (\emptyset), 25.58 (+), 26.35 (+), 28.34 (+), 31.71 (+), 34.37 (\emptyset), 38.01 (+), 38.99 (\emptyset), 48.92 (+), 51.75 (–), 52.40 (–), 210.69 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 206 (37, M^+), 191 (27, $\text{M} - \text{CH}_3$), 163 (56), 139 (36), 123 (49), 107 (87), 91 (79), 69 (100, C_5H_7^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. 206.1670 Gef. 206.1695 (MS)

II ($R_f = 0.73$, *n*-Pentan/Diethylether 1:1): 742 mg (12%) **9e**, farbloses Öl. — IR (Film): 3060 cm^{-1} , 3000, 2960, 2920, 2900, 2870 (CH), 1670 (C=O), 1630 (C=C), 1045, 1030, 1015, 980, 960. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.56$ (m, 1H), 0.72–0.83 (m, 1H), 0.75 (s, 3H, CH_3), 0.77 (s, 3H, CH_3), 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.18 (m, 1H), 1.29 (s, 3H, CH_3), 1.63 (bs, 3H, CH_3), 1.69 (bs, 2H), 2.09 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 17.33$ (\emptyset), 21.29 (–), 21.56 (+), 21.67 (+), 23.03 (+), 26.79 (+), 27.70 (+), 28.99 (+), 32.20 (\emptyset), 47.10 (–), 51.85 (–), 133.27 (\emptyset), 154.16 (\emptyset), 197.31 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 206 (6, M^+), 191 (63, $\text{M} - \text{CH}_3$), 150 (15), 149 (10), 135 (24), 122 (22), 121 (58), 109 (15), 108 (19), 107 (100, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ Ber. 206.1670 Gef. 206.1654 (MS)

Elektrophile Öffnung von 5,5-Dimethylbicyclo[2.1.0]pentan-Derivaten

7,7-Dimethyl-cis-bicyclo[3.3.0]octan-2-on (**17a**): Eine Lösung aus 80 mg (0.53 mmol) **7a** in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde nach Zugabe von 20 mg Hydrierkatalysator (Pd/C; 10% Pd) unter leichtem Wasserstoffüberdruck (Luftballon) 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtrierte man und engte ein. Ausb. 72 mg (89%) **17a**, farbloses Öl. — IR (Film): 2950 cm^{-1} , 2930, 2890, 2860 (CH), 1730 (C=O), 1035, 935. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.74$ (s, 3H, CH_3), 0.81–0.92 (m, 1H), 0.87 (s, 3H, CH_3), 1.17–1.39 (m, 2H), 1.46–1.68 (m, 3H), 1.83–2.12 (m, 2H), 2.23–2.47 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 25.55$ (–), 28.12 (+), 29.10 (+), 36.25 (–), 40.60 (+), 41.50 (\emptyset), 43.89 (–), 47.81 (–), 51.60 (+), 219.75 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 152 (51, M^+), 138 (10), 137 (100, $\text{M} - \text{CH}_3$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. 152.1201 Gef. 152.1170 (MS)

8,8-Dimethyl-cis-bicyclo[4.3.0]nonan-2-on (**17c**): Eine Lösung aus 82 mg (0.50 mmol) **7c** in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde nach Zugabe von 20 mg Hydrierkatalysator (Pd/C; 10% Pd) unter leichtem Wasserstoffüberdruck (Luftballon) 48 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtrierte man und engte ein. Ausb. 80 mg (96%) **17c**, farbloses Öl. — IR (Film): 2935 cm^{-1} , 2910, 2845 (CH), 1695 (C=O), 1070, 1055, 1035, 1020, 990, 880. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.84$ (s, 3H, CH_3), 1.05 (s, 3H, CH_3), 0.94–1.10 (m, 2H), 1.16–1.56 (m, 5H), 1.90–2.02 (m, 1H), 2.08–2.26 (m, 3H), 2.32–2.44 (m, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 166 (100, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 166.1358 Gef. 166.1346 (MS)

3,3-Dimethyl-cis,exo-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-6-on-ethylenacetal (**16a**): Unter Argon wurden bei -78°C zu einer Lösung aus 1.0 ml wasserfreiem Dichlormethan und 24 mg (0.11 mmol) Trifluormethansulfonsäure-(trimethylsilyl)ester mit einer Spritze 647 mg (3.14 mmol) 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan und anschließend 471 mg (3.14 mmol) **7a** in 5.0 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft. Man rührte noch 6 h bei -78°C , gab mit einer Spritze 0.2 ml wasserfreies Pyridin zu, ließ auf Raumtemp. erwärmen und goß in 15 ml ges. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung/15 ml Dichlormethan. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige noch dreimal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat/Natriumcarbonat (1:1) getrocknet und anschließend in Ölpumpenvak. bei Raumtemp. eingengt. Ausb. 600 mg (98%) **16a**, farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 3020 cm^{-1} , 3000, 2965, 2930, 2860 (CH), 1100 (C–O), 1045, 1020, 1010, 995, 960. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): $\delta = 0.86$ (s, 3H, CH_3), 0.89 (dd, 1H), 1.13 (s, 3H, CH_3), 1.55 (m, 2H), 1.88 (dd, 1H), 1.97–2.19 (m, 3H), 2.56 (m, 1H), 3.52 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): $\delta = 14.33$ (+), 21.91 (\emptyset), 24.29 (+), 26.54 (+), 28.60 (–), 30.00 (+), 35.61 (–), 37.56 (+), 44.86 (+), 63.96 (–), 64.95 (–), 118.26 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 179 (1, $\text{M} - \text{CH}_3$), 166 (2, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_4$), 108 (11), 100 (12), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34
Gef. C 73.64 H 9.00

8,8-Dimethyl-cis,exo-tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonan-2-on-ethylenacetal (**16c**): Unter Argon wurden bei -78°C zu einer Lösung aus 1.0 ml wasserfreiem Dichlormethan und 24 mg (0.11 mmol) Trifluormethansulfonsäure-(trimethylsilyl)ester mit einer Spritze 782 mg (3.80 mmol) 1,2-Bis(trimethylsilyloxy)ethan und anschließend 618 mg (3.76 mmol) **7c** in 5.0 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft. Man rührte noch 6 h bei -78°C , gab mit einer Spritze 0.2 ml wasserfreies Pyridin zu, ließ auf Raumtemp. erwärmen und goß in 15 ml

ges. wäßrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung/15 ml Dichlormethan. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 15 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat/Natriumhydrogencarbonat (1:1) getrocknet und anschließend i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. eingeengt. Ausb. 768 mg (98%) **16c**, farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 3000 cm^{-1} , 2930, 2900, 2860 (CH), 1105 (C—O), 1080, 1060, 1020, 1010, 975. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 0.86 (s, 3H, CH_3), 1.09–1.14 (m, 1H), 1.14 (s, 3H, CH_3), 1.38–1.49 (m, 2H), 1.61–1.81 (m, 3H), 1.92–2.35 (m, 4H), 3.55 (m_c , 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): δ = 13.99 (+), 17.25 (–), 21.98 (\emptyset), 23.46 (–), 24.63 (+), 27.54 (+), 28.64 (–), 30.07 (+), 32.28 (+), 38.61 (+), 64.20 (–), 64.48 (–), 111.68 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 208 (13, M^+), 179 (13), 139 (23), 137 (11), 112 (22), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (208.3) Ber. C 74.96 H 9.68
Gef. C 74.31 H 9.73

Hydroxy/Methoxymercurierung, Hydrodemercurierung von 16a bzw. 16c: Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Abgeschirmt vor direkter Lichteinstrahlung wurde unter Argon zu einer Lösung aus 10 ml THF, 10 ml Wasser bzw. 10 ml Methanol und 317 mg (1.0 mmol) Quecksilber(II)-acetat mit einer Spritze eine Lösung aus 1.0 mmol **16a** bzw. **16c** in 5 ml THF getropft. Man rührte noch 48 h bei Raumtemp. und engte anschließend i. Ölpumpenvak. bis zur Trockene ein. Das Hydroxy/Methoxymercurierungsprodukt wurde danach in 20 ml wasserfreiem THF aufgenommen und bei 0°C mit 400 mg (10.6 mmol) LiAlH_4 versetzt. Man rührte noch 24 h bei Raumtemp., goß anschließend vorsichtig in 100 ml eiskalte ges. wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung und extrahierte das Hydrolysat fünfmal mit je 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend i. Ölpumpenvak. eingeengt. Der Rückstand wurde durch präparative GC getrennt.

endo-8(6)-Hydroxy-7,7-dimethyl-cis-bicyclo[3.3.0]octan-2-ethylenacetal (18a und 19a): Nach der AAV wurden 194 mg (1.00 mmol) **16a** hydroxymercuriert und anschließend hydrodemercuriert. Der Rückstand wurde durch präparative GC (110°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0, rel. Anteil 51%): 51 mg (24%) **18a**, farbloses Öl. — IR (Film): 3480 cm^{-1} (OH), 2950, 2880, 2870 (CH), 1110 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol/ D_2O): δ = 0.88 (dd, 1H, $^2J = -13.0$, $^3J = 9.8$ Hz), 0.96 (s, 3H, CH_3), 1.03 (s, 3H, CH_3), 1.09–1.19 (m, 1H), 1.56 (dd, 1H, $^2J = -13.0$, $^3J = 8.8$ Hz), 1.62–1.98 (m, 3H), 2.26 (dd, 1H, $^3J = 8.4$, $^3J = 9.6$ Hz, 1-H), 2.49 (dddd, 1H, $^3J = 8.8$, $^3J = 9.0$, $^3J = 9.6$, $^3J = 9.8$ Hz, 5-H), 3.48 (m_c , 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.64 (d, 1H, $^3J = 8.4$ Hz, $-\text{CHOH}$). — MS (70 eV): m/z (%) = 212 (2, M^+), 124 (74), 111 (11), 100 (14), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50
Gef. C 68.00 H 9.40

II (1.5, 49%): 49 mg (23%) **19a**, weißer Feststoff, Schmp. 72°C. — IR (KBr): 3440 cm^{-1} (OH), 2960, 2870 (CH), 1105 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol/ D_2O): δ = 0.84 (s, 3H, CH_3), 0.95 (s, 3H, CH_3), 1.43–1.62 (m, 3H), 1.66–2.04 (m, 3H), 2.28 (ddd, 1H, $^3J = 8.0$, $^3J = 9.0$, $^3J = 9.0$ Hz, 5-H), 2.41 (ddd, 1H, $^3J = 9.0$, $^3J = 9.0$, $^3J = 9.0$ Hz, 1-H), 3.07 (d, 1H, $^3J = 8.0$ Hz, $-\text{CHOH}$), 3.36–3.53 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). — MS (70 eV): m/z (%) = 212 (22, M^+), 167 (10), 150 (25), 100 (22), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (212.3) Ber. C 67.89 H 9.50
Gef. C 67.37 H 9.80

endo-8(6)-Methoxy-7,7-dimethyl-cis-bicyclo[3.3.0]octan-2-ethylenacetal (20a und 21a): Nach der AAV wurden 194 mg (1.00 mmol) **16a** methoxymercuriert und anschließend hydrodemercuriert. Der Rückstand wurde durch präparative GC (105°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0, rel. Anteil 51%): 54 mg (24%) **20a**, farbloses Öl. — IR (Film): 2960 cm^{-1} , 2870, 2820 (CH), 1120 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 0.96 (dd, 1H, $^2J = -12.6$, $^3J = 10.0$ Hz), 1.02 (s, 3H, CH_3), 1.08 (s, 3H, CH_3), 1.18 (m_c , 1H), 1.47 (dd, 1H, $^2J = -12.6$, $^3J = 9.0$ Hz), 1.71–1.94 (m, 3H), 2.41–2.56 (m, 2H), 3.39 (d, 1H, $^3J = 6.8$ Hz, CHOCH_3), 3.44 (s, 3H, OCH_3), 3.48–3.66 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). — MS (70 eV): m/z (%) = 226 (4, M^+), 138 (18), 125 (14), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80
Gef. C 68.40 H 9.91

II (1.2, 49%): 52 mg (23%) **21a**, farbloses Öl. — IR (Film): 2950 cm^{-1} , 2860, 2820 (CH), 1105 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 1.03 (s, 3H, CH_3), 1.12 (s, 3H, CH_3), 1.47–1.59 (m, 3H), 1.73 (m_c , 1H), 1.88 (m_c , 1H), 2.03 (m_c , 1H), 2.44–2.59 (m, 2H), 2.92 (d, 1H, $^3J = 6.8$ Hz, CHOCH_3), 3.20 (s, 3H, OCH_3), 3.41–3.54 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). — MS (70 eV): m/z (%) = 226 (6, M^+), 211 (34, $\text{M} - \text{CH}_3$), 100 (13), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80
Gef. C 69.07 H 9.83

endo-9(7)-Hydroxy-8,8-dimethyl-cis-bicyclo[4.3.0]nonan-2-ethylenacetal (18c und 19c): Nach der AAV wurden 208 mg (1.00 mmol) **16c** hydroxymercuriert und anschließend hydrodemercuriert. Der Rückstand wurde durch präparative GC (110°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0, rel. Anteil 48%): 45 mg (20%) **18c**, farbloses Öl. — IR (Film): 3540 cm^{-1} (OH), 2940, 2870 (CH), 1100 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol/ D_2O): δ = 0.84–1.00 (m, 1H), 1.15–1.25 (m, 1H), 1.20 (s, 3H, CH_3), 1.29 (s, 3H, CH_3), 1.33–1.68 (m, 5H), 1.74 (dd, 1H, $^2J = -13.0$, $^3J = 8.0$ Hz), 2.10 (m_c , 2H), 3.29–3.47 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.02 (d, 1H, $^3J = 9.9$ Hz, CHOH). — MS (70 eV): m/z (%) = 226 (8, M^+), 183 (25), 100 (13), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80
Gef. C 69.10 H 9.95

II (1.3, 52%): 50 mg (22%) **19c**, farbloses Öl. — IR (Film): 3400 cm^{-1} (OH), 2935, 2860 (CH), 1075 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol/ D_2O): δ = 0.94 (s, 3H, CH_3), 1.15 (s, 3H, CH_3), 1.24–1.53 (m, 3H), 1.56–1.74 (m, 5H), 1.94 (m_c , 1H, 6-H), 2.23 (m_c , 1H, 1-H), 3.50 (m_c , 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.66 (d, 1H, $^3J = 9.2$ Hz, CHOH). — MS (70 eV): m/z (%) = 226 (5, M^+), 164 (12), 132 (21), 125 (48), 102 (56), 99 (100, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^+$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226.3) Ber. C 68.99 H 9.80
Gef. C 69.10 H 9.95

endo-9(7)-Methoxy-8,8-dimethyl-cis-bicyclo[4.3.0]nonan-2-ethylenacetal (20c und 21c): Nach der AAV wurden 208 mg (1.00 mmol) **16c** methoxymercuriert und anschließend hydrodemercuriert. Der Rückstand wurde durch präparative GC (110°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0, rel. Anteil 48%): 51 mg (21%) **20c**, farbloses Öl. — IR (Film): 2920 cm^{-1} , 2870, 2810 (CH), 1110 (C—O). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]$ Benzol): δ = 1.21 (s, 3H, CH_3), 1.23 (s, 3H, CH_3), 1.29–1.53 (m, 5H), 1.54–1.75 (m, 3H), 2.23–2.45 (m, 2H), 3.39 (d, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, CHOCH_3), 3.41 (s, 3H, OCH_3), 3.44–3.66 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$). — MS (70 eV):

m/z (%) = 240 (35, M^+), 225 (14, $M - CH_3$), 197 (20), 129 (12), 126 (11), 125 (89), 121 (13), 100 (15), 99 (100, $C_5H_7O_2^+$).

$C_{14}H_{24}O_3$ (240.35) Ber. C 69.96 H 10.07
Gef. C 69.96 H 10.04

II (1.4, 52%): 55 mg (23%) **21c**, farbloses Öl. — IR (Film): 2920 cm^{-1} , 2870, 2820 (CH), 1095 (C—O). — 1H -NMR (270 MHz, $[D_6]Bzcnol$): δ = 1.17 (s, 3H, CH_3), 1.24 (s, 3H, CH_3), 1.35–1.74 (m, 8H), 2.23–2.41 (m, 2H), 3.23 (s, 3H, OCH_3), 3.26 (d, 1H, 3J = 5.0 Hz, $CHOCH_3$), 3.51 (m, 4H, $-OCH_2CH_2O-$). — MS (70 eV): m/z (%) = 240 (13, M^+), 225 (38, $M - CH_3$), 208 (42), 197 (11), 163 (10), 152 (21), 139 (14), 112 (13), 100 (11), 99 (100, $C_5H_7O_2^+$).

$C_{14}H_{24}O_3$ (240.35) Ber. C 69.96 H 10.07
Gef. C 70.11 H 10.02

endo-7-Hydroxy-8,8-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1(9)-en-2-on (**23**): Abgeschirmt vor direkter Lichteinstrahlung wurde unter Argon zu einer Lösung aus 10 ml THF, 10 ml Wasser und 424 mg (1.34 mmol) Quecksilber(II)-acetat mit einer Spritze eine Lösung aus 220 mg (1.34 mmol) **7c** in 5 ml THF getropft. Man rührte 48 h bei Raumtemp. und erhitze anschließend noch 48 h unter Rückfluß, wobei metallisches Quecksilber ausfiel. Darauf nahm man die Mischung in 100 ml Dichlormethan auf, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen wurden je dreimal mit je 10 ml ges. wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und ges. wäßriger Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Man trocknete mit Natriumsulfat und engte i. Ölpumpenvak. ein. Das Rohprodukt wurde durch SC an 30 g Aluminiumoxid (Säule 30 \times 1 cm, Laufmittel 500 ml Toluol/Methanol 3:1) gereinigt. Ausb. 140 mg (58%) **23**, weißer Feststoff, Schmp. 90–93 °C. — IR (Film): 3440 cm^{-1} (OH), 2950, 2870 (CH), 1675 (C=O), 1610 (C=C), 1085 (C—O). — 1H -NMR (270 MHz, $[D_6]Benzol/D_2O$): δ = 0.77–0.85 (m, 1H), 0.82 (s, 3H, CH_3), 0.87 (s, 3H, CH_3), 1.18 (m, 1H), 1.47 (m, 1H), 1.75–1.93 (m, 2H), 2.23–2.41 (m, 2H), 3.31 (d, 1H, 3J = 8.6 Hz, $CHOH$), 6.36 (d, 1H, 4J = 2.6 Hz, $-C=CH-$). — ^{13}C -NMR (100.62 MHz, $[D_6]Benzol$; Breitband-Entkopplung, zusätzlich DEPT): δ = 19.15 (+), 23.42 (–), 25.92 (+), 28.98 (–), 40.22 (–), 46.13 (\emptyset), 50.32 (+), 88.06 (+), 138.54 (\emptyset), 145.68 (+), 197.77 (\emptyset). — MS (70 eV): m/z (%) = 180 (24, M^+), 165 (11, $M - CH_3$), 152 (14), 151 (100, $M - C_2H_5$).

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.25) Ber. C 73.30 H 8.95
Gef. C 73.00 H 8.95

CAS-Registry-Nummern

1: 16981-75-2 / 2: 1146-04-9 / 3: 33404-85-2 / 4a: 930-30-3 / 4b: 2158-18-1 / 4c: 930-68-7 / 4d: 1073-13-8 / 4e: 78-59-1 / 7a: 117873-23-1 / 7b: 117873-24-2 / 7c: 117873-25-3 / 7d: 117873-26-4 / 7e: 117873-27-5 / 8a: 117873-28-6 / 8b: 117873-29-7 / 8c: 117873-30-0 / 8d: 117873-31-1 / 8e: 117873-32-2 / 9a: 117873-33-3 / 9b: 117873-34-4 / 9c: 117873-35-5 / 9d: 117873-36-6 / 9e: 117873-37-7 / 16a: 117873-39-9 / 16a (hydroxymercuriert, 1): 117873-49-1 / 16a (hydroxymercuriert, 2): 117873-53-7 / 16a (methoxymercuriert, 1): 117873-50-4 / 16a (methoxymercuriert, 2): 117873-55-9 / 16c: 117873-40-2 / 16c (hydroxymercuriert, 1): 117896-58-9 / 16c (hy-

droxymercuriert, 2): 117873-54-8 / 16c (methoxymercuriert, 1): 117873-51-5 / 16c (methoxymercuriert, 2): 117873-56-0 / 17a: 115580-56-8 / 17c: 117873-38-8 / 18a: 117873-41-3 / 18c: 117873-42-4 / 19a: 117873-43-5 / 19c: 117873-44-6 / 20a: 117873-45-7 / 20c: 117873-46-8 / 21a: 117873-47-9 / 21c: 117873-48-0 / 23: 117873-52-6 / DMCP: 3907-06-0

- ¹⁾ Vgl. Übersichten und dort zitierte Literatur: ^{1a)} T. Hudlicky, L. D. Kwart, M. H. Tiedje, B. C. Ranu, R. P. Short, J. O. Frazier, H. L. Rigby, *Synthesis* **1986**, 716. — ^{1b)} B. M. Trost, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1. — ^{1c)} K. Krohn, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **35** (1987) 606. — ^{1d)} L. A. Paquette, A. M. Doherty, *Polyquinane Chemistry*, Springer, Heidelberg 1987.
- ²⁾ Vgl. Totalsynthese von *rac*-Illudol: T. Matsumoto, K. Miyano, S. Kagawa, S. Yü, J. Ogawa, A. Ichihara, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3521.
- ³⁾ Vgl. Totalsynthese von *rac*-Illudin-M: T. Matsumoto, H. Shirahama, A. Ichihara, H. Shin, S. Kagawa, F. Sakan, S. Matsumoto, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3280; T. Matsumoto, H. Shirahama, A. Ichihara, H. Shin, S. Kagawa, F. Sakan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1171, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ Isolierung und Strukturaufklärung: W. Quack, T. Anke, F. Oberwinkler, B. M. Gianetti, W. Steglich, *J. Antibiot.* **31** (1978) 737; W. Steglich, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 1233.
- ⁵⁾ D. R. Arnold, R. Morchat, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 393.
- ⁶⁾ ^{6a)} A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 310, und dort zitierte Literatur. — ^{6b)} A. Padwa, *Org. Photochem.* **4** (1979) 261, und dort zitierte Literatur. — ^{6c)} A. Padwa, G. D. Kennedy, M. W. Wannamaker, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5334.
- ⁷⁾ ^{7a)} P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 41 und dort zitierte Literatur. — ^{7b)} R. O. Loutfy, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3559.
- ⁸⁾ Vgl. E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 2257, und dort zitierte Literatur.
- ⁹⁾ Vgl. H. M. Walborsky, *Tetrahedron* **37** (1981) 1625, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁰⁾ Vgl. T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1357.
- ¹¹⁾ ^{11a)} Vgl. R. Criegee, A. Rimmelin, *Chem. Ber.* **90** (1957) 414. — ^{11b)} Vgl. K.-J. Stahl, W. Hertzsch, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1474.
- ¹²⁾ Vgl. R. Y. Levina, V. N. Kostin, T. K. Ustyniyuk, *Zhur. Obshch. Khim.* **30** (1960) 359.
- ¹³⁾ Vgl. R. C. Larock, *Organomercury Compounds in Organic Synthesis*, S. 32ff., Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1985 und dort zitierte Literatur.
- ¹⁴⁾ M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2870.
- ¹⁵⁾ Vgl. N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
- ¹⁶⁾ Zur Nachbargruppenbeteiligung bei Solvomercurierungen von Bicyclo[*n*.1.0]alkan-Derivaten vgl. ^{16a)} R. Y. Lukina, M. Gladshstein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **71** (1950) 65. — ^{16b)} D. B. Collum, F. Mohamadi, J. S. Halloch, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6882. — ^{16c)} R. G. Salomon, R. D. Gleim, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 1529.
- ¹⁷⁾ M. Franck-Neumann, M. Miesch, H. Kempf, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5215.
- ¹⁸⁾ Vgl. E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3. Aufl., S. 80ff., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
- ¹⁹⁾ P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190.
- ²⁰⁾ O. A. Nesmeyanova, T. Y. Rudashevskaya, A. T. Dyachenko, S. F. Savilova, O. M. Nefedov, *Synthesis* **1982**, 296.
- ²¹⁾ Eine praktikable Methode zur Reduktion von 1,2-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan wurde von uns kürzlich beschrieben. Vgl. R. Walsh, S. Untiedt, M. Stohlmeier, A. de Meijere, *Chem. Ber.*, im Druck.

[254/88]