

## 121. Oxydation von Allylkohlen mit Blei(IV)-acetat<sup>1)</sup>

von Josef Ehrenfreund, Markus Peter Zink und Hans Richard Wolf

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(2. IV. 74)

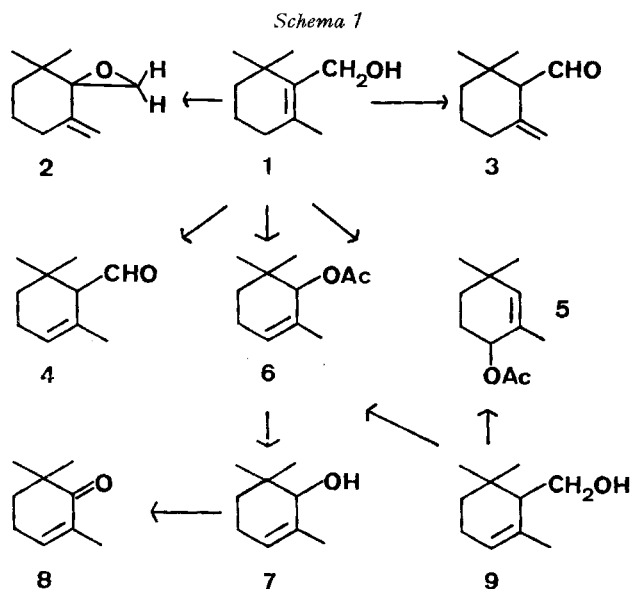
*Summary.* Lead tetraacetate (LTA) oxidation of the allylic alcohols **1**, **10**, **14** and **19** leads to the formation of the epoxides **2**, **11**, **15** and **20**, products of a novel internal addition reaction of the electron deficient alcohol oxygen to the allylic double bond. In some cases (**10**, **14**) the formation of a new type of acetoxyated enoethers (**12**, **16**) is observed. The LTA oxidation of the allylic dienols **21** and **29** gives rise to the formation of the epoxyacetates **25** and **33**, products of a similar internal addition reaction. Furthermore, a variety of cyclization products (**22**, **23**, **24**, **26**, **30**, **31**, **32** and **34**) has been isolated whose formation requires an isomerisation of the allylic *trans* double bond to a *cis* one.

Die Oxydation gesättigter einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat wurde eingehend untersucht [1–5]. Ferner findet man in der Literatur eine Reihe von Arbeiten über das Reaktionsverhalten von  $\Delta^3$ -,  $\Delta^4$ -,  $\Delta^5$ -,  $\Delta^6$ - und  $\Delta^7$ -ungesättigter Alkohole [6–8]. Auffallenderweise wurde dagegen die Oxydation von Allylkohlen nur an wenigen Beispielen untersucht. Dabei wurde ausschliesslich die präparativ nicht interessante Bildung der entsprechenden  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen sowie der entsprechenden Allylacetate beobachtet [9] [10]. Im Folgenden wird gezeigt, dass die geeignete Wahl von Substraten zusätzlich Reaktionsmöglichkeiten eröffnet, die auch in synthetischer Hinsicht nützlich sein können.

Als erste Modellverbindung wurde in dieser Arbeit der primäre Allylkohol  $\beta$ -Cyclogeraniol (**1**) [11] gewählt. Die Behandlung von **1** mit Blei(IV)-acetat in siedendem Benzol führte nach 20 Stunden bei einem Eduktumsatz von 78% zu einem Produktgemisch, aus dem das Epoxid **2** (40%), die Aldehyde **3** (2%) und **4** (2%) sowie die Acetate **5** (18%) und **6** (12%) isoliert wurden. Die Konstitution des neuartigen Epoxids **2** wurde anhand seiner spektroskopischen Daten<sup>2)</sup> abgeleitet und konnte am Beispiel der homologen Verbindungen **11** und **15** auf chemischem Wege bestätigt werden. Die Aldehyde **3** und **4** wurden anhand authentischer Vergleichsverbindungen [12] [13] identifiziert. Das Acetat **5** wies die aus der Literatur bekannten Eigenschaften auf [14]. Beim Acetat **6** beobachtete man im Kernresonanzspektrum für das zur Acetatgruppe  $\alpha$ -ständige Proton erwartungsgemäss ein Singulett; zum Strukturnachweis überführte man **6** in den Allylkohol **7** und erhielt bei dessen Oxydation das bekannte Keton **8** [15]. Die Acetate **5** und **6** fielen zudem bei der Oxydation des  $\Delta^3$ -ungesättigten Alkohols  $\alpha$ -Cyclogeraniol (**9**) [16] an: Nach 14 Stunden betrug der Eduktumsatz 80%, als einzige Oxydationsprodukte isolierte man **5**

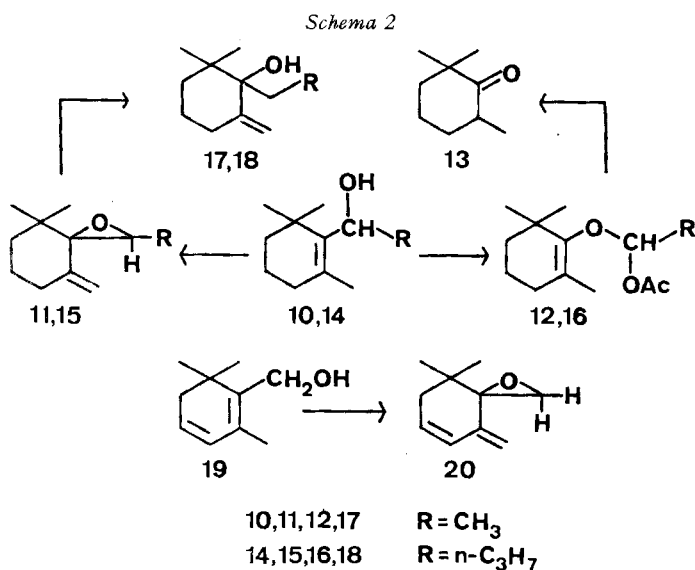
<sup>1)</sup> 11. Mitt. in der Reihe «Oxydationen einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat». 10. Mitt. vgl. [1]. Über den Inhalt der vorliegenden Arbeit wurde auszugsweise an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lugano am 19. Oktober 1973 vorgetragen [2].

<sup>2)</sup> Zur Diskussion der spektroskopischen Daten der in der Folge zu besprechenden Verbindungen sei im einzelnen auf den exp. Teil verwiesen.



(50%) und **6** (30%); eine Ätherkomponente konnte im Produktgemisch nicht nachgewiesen werden.

In der Folge übertrug man die  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ -Reaktion auf die sekundären Allylalkohole<sup>3)</sup> **10** [17] und **14** (Dihydro- $\beta$ -damascol) [18]. Aus der Oxydation von **10** isolierte man nach 16 Stunden (Eduktumsatz: 91%) neben dem Epoxid **11** (50%)



<sup>3)</sup> **10** wurde in hoher Ausbeute aus der Reaktion von  $\beta$ -Cyclocitral (**41**) mit Methylithium erhalten. Die Darstellung von **14** erfolgte in Analogie zu [19] (vgl. auch exp. Teil).

als weitere Produkte das Enolätheracetat **12** (27%) und das Keton **13** (11%) [20]. Unter den gleichen Oxydationsbedingungen ergab **14** das Epoxid **15** (21%), das Enolätheracetat **16** (46%) und ebenfalls das Keton **13** (8%). Die Struktur der Epoxide **11** und **15** ergibt sich aus ihren Kernresonanzspektren. Vergleicht man das Epoxid **2** mit dessen Homologen **11** und **15**, so weisen die Protonen des Epoxidringes von **2** ein *AB*-System, bei **11** ein Quartett und bei **15** ein Signal mit Triplettcharakter auf. Reduziert man **11** bzw. **15** mit  $\text{LiAlH}_4$ , so tritt Epoxidöffnung unter Bildung der tertiären Allylalkohole **17** bzw. **18** ein. Die Struktur der Enoläther **12** und **16** wird durch die Beobachtung bestätigt, dass beide sehr leicht unter sauren oder basischen Bedingungen zum bekannten Keton **13** [20] hydrolysiert werden<sup>4</sup>). Zudem weisen **12** und **16** in ihren IR.-Spektren die für Enoläther typische Bande bei etwa  $1670\text{ cm}^{-1}$  auf [21].

Wie am Modell des  $\beta$ -Safranols (**19**) [12] festgestellt wurde, lässt sich der neuartige Reaktionstyp der Epoxidbildung auch bei Allylalkoholen mit ausgedehnterem Doppelbindungssystem beobachten. Unter völligem Eduktumsatz isolierte man das Epoxid **20** allerdings nur in 15proz. Ausbeute neben 15% eines nicht weiter untersuchten Gemisches von Aldehydprodukten. Die Struktur von **20** lässt sich in eindeutiger Weise aus seinen spektroskopischen Daten ableiten.

Im weiteren wurden  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigte Alkohole oxydiert, in welchen das Doppelbindungssystem teilweise in einer aliphatischen Seitenkette und teilweise in einem Trimethylcyclohexanring vorlag. Als Substrat wurde zunächst der primäre Alkohol *nor-trans*- $\beta$ -Jonol (**21**) [23] gewählt, welches nach 16 Stunden und einem Umsatz von 66% ein Produktengemisch ergab, aus dem die Äther **22** (11%), **23** (5%), **24** (6%), das Epoxyacetat **25** (3%), die beiden Acetate **26** (9%) und **27** (12%), sowie der Aldehyd **28** (46%) isoliert wurden. Unter den gleichen Oxydationsbedingungen ergab der homologe, sekundäre Allylalkohol *trans*- $\beta$ -Jonol (**29**) [24] bei einem Umsatz von 42% die Äther **30** (7%), **31** (4%), **32** (6%), das Epoxyacetat **33** (20%), das Acetat **34** (20%), sowie 9% *trans*- $\beta$ -Jonon (**35**) [25].

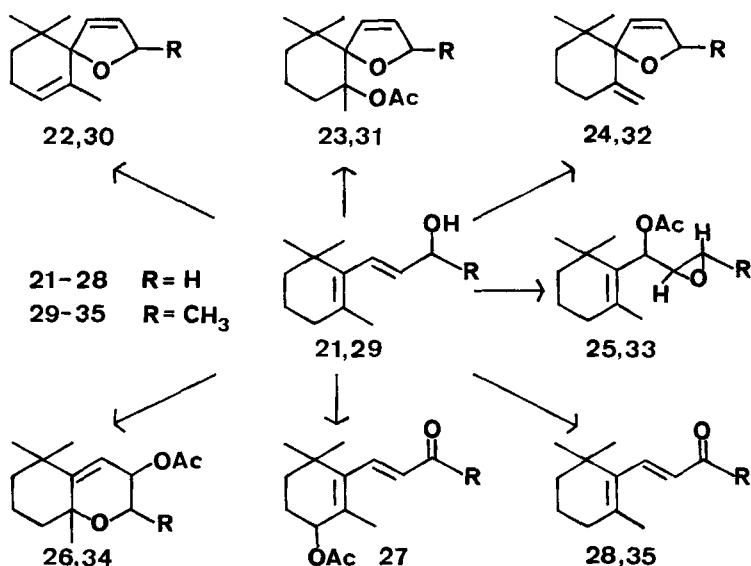
Das Auftreten von Dihydrofuran- und Dihydropyranprodukten, bei deren Bildung die zur Alkoholgruppe  $\alpha, \beta$ -ständige Doppelbindung aus einer *trans*- in eine *cis*-Anordnung übergehen musste, legte es nahe, auch die Oxydation von *cis*- $\beta$ -Jonol (**36**) zu untersuchen<sup>5</sup>). Nach 16 Stunden und einem Umsatz von 92% lieferte **36** die Äther **30** (32%), **31** (4%) und **32** (9%) sowie die Acetate **34** (27%) und **37** (4%). Die Epoxyverbindung **33** konnte dagegen hier nicht nachgewiesen werden. Einen bedeutend ergiebigeren Zugang zum Dihydrofuran **30** eröffnete schliesslich die Oxydation von *trans*- $\alpha$ -Jonol (**38**) [28] mit Blei(IV)-acetat. Nach 16 Stunden erhielt man bei einem Eduktumsatz von 73% ein leicht auftrennbares Gemisch aus **30** (35%) und **39** (65%)<sup>6</sup>).

<sup>4</sup>) Die leichte Hydrolyse von **12** und **16** zum Keton **13** deutet darauf hin, dass **13** vermutlich kein eigentliches Oxydationsprodukt von **10** bzw. **14** darstellt; es könnte während der Reaktion durch Einwirkung von Essigsäure oder bei der chromatographischen Aufarbeitung entstanden sein.

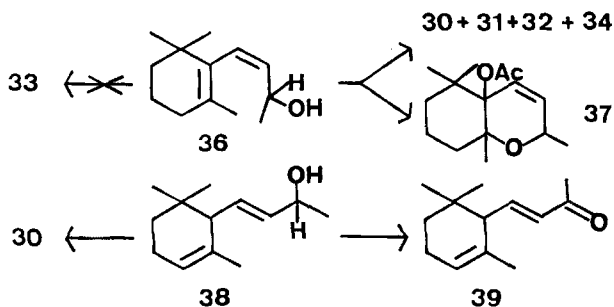
<sup>5</sup>) Zur Darstellung von **36** bot sich die von Liu beschriebene Methode [26] der Photoisomerisierung von *trans*- $\beta$ -Jonol (**29**) an.

<sup>6</sup>) Es sei darauf hingewiesen, dass die Produkte **30**, **32**, **33** und **34** den NMR.-spektroskopischen Daten zufolge Gemische von Diastereoisomeren darstellen.

Schema 3



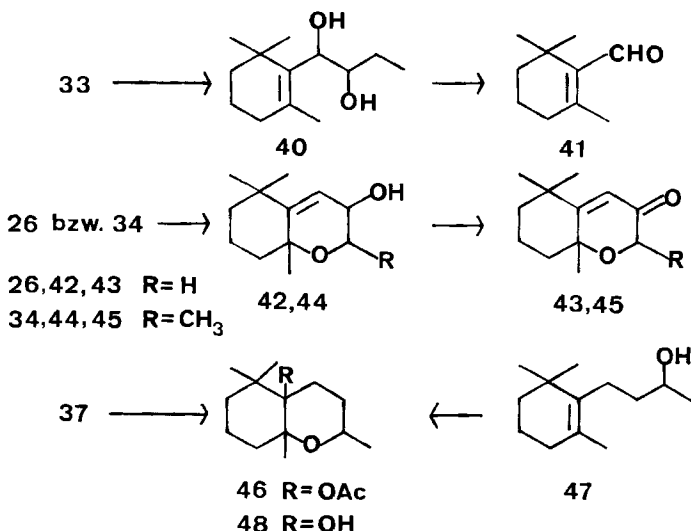
Schema 4



Die Oxydation der allylischen Dienole **21**, **29**, **36** und **38** führt teilweise zu Produkten überraschender Konstitution. Die Zuordnung der Struktur der Dihydrofurane **22**, **23**, **24**, wie auch ihrer Methylhomologen **30**, **31**, **32** stützt sich vorwiegend auf die spektroskopischen Daten. Im Falle von **30** kann auch auf die Arbeit von *Ohloff et al.* [29] verwiesen werden, in welcher ein Diastereoisomergemisch dieses Dihydrofurans beschrieben wird. Die Konstitution der Epoxyacetate **25** und **33** – welche, wie nachfolgend gezeigt wird, für die Interpretation der Oxydationsreaktion bedeutsam sind – wurde durch spektroskopische Befunde belegt. Ferner reduzierte man **33** mit  $\text{LiAlH}_4$  zum vic. Diol **40**, das bei der Glykolspaltung mit Perjodsäure  $\beta$ -Cyclocitral (**41**) [12] ergab. Die Acetate **26** und **34** wurden mit  $\text{LiAlH}_4$  in die Allylalkohole **42** bzw. **44** übergeführt, aus denen durch Oxydation mit Chromtrioxid die Enone **43** bzw. **45** erhalten wurden. Das Acetat **34** lag seinem Kernresonanzspektrum zufolge als Gemisch von Diastereoisomeren vor, die Verbindungen **42–45** hingegen verhielten sich wie sterisch einheitliche Produkte. Die Verbindung **37**, ebenfalls als

ein Stereoisomerengemisch vorliegend, wurde durch katalytische Hydrierung in **46** übergeführt, ein Produkt, dessen Bildung bei der Oxydation von Dihydro- $\beta$ -jonol (**47**) mit Blei(IV)-acetat in der nachfolgenden Arbeit beschrieben wird [30].

Schema 5

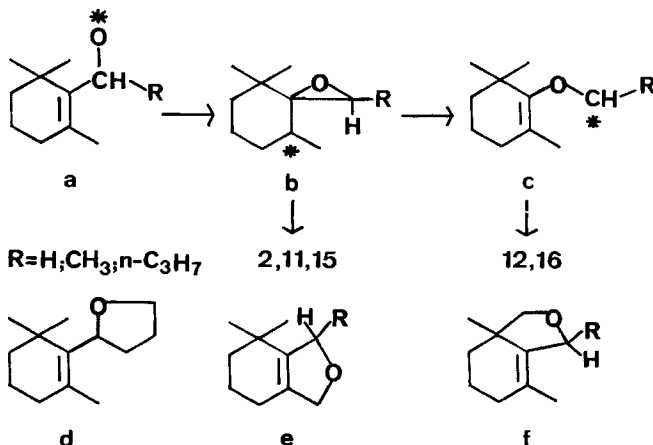


Bei der Diskussion der beschriebenen neuartigen Oxydationsreaktionen ist es ratsam, sich auf rein formale Deutungen möglicher mechanistischer Zusammenhänge zu beschränken. Bis heute scheint es nicht möglich, eindeutige Aussagen zu machen, ob die durch Blei(IV)-acetat ausgelösten Prozesse unter Ausbildung von Radikalen oder über ionische Zwischenstufen oder über eine Kombination homolytischer und heterolytischer Schritte ablaufen [6] [31] [32]. Für die Bildung der Epoxide **2**, **11** und **15** wie auch der Enolätheracetate **12** und **16** lässt sich ein gemeinsamer Reaktionsablauf formulieren. Eingeleitet wird dieser durch die Ausbildung von **a** (**1**, **10** bzw. **14**  $\rightarrow$  **a**). Hierauf erfolgte in **a** Addition des elektronenarmen Sauerstoffs an die zur Alkoholgruppe  $\alpha$ -ständige Doppelbindung unter Entstehung von **b**<sup>7)</sup>, das unter Verlust eines Wasserstoffs zu den Produkten **2**, **11** bzw. **15** weiterreagieren kann. In Konkurrenz hierzu führt die Spaltung der C–C-Bindung des Epoxidringes von **b** zu **c**, das unter Anlagerung eines Acetoxyrestes in die Enolätheracetate **12** und **16** übergeht. Die Grösse des Substituenten R begünstigt offensichtlich die Epoxidspaltung in **b**: während bei **1** (R = H) kein Enolätheracetat nachgewiesen wurde, erhielt man im Falle von **10** (R = CH<sub>3</sub>) die Enolätherkomponente zu 27% und bei **14** (R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) sogar zu 46%. Im Hinblick auf den Schritt **a**  $\rightarrow$  **b** ist der Befund bemerkenswert, dass unter den Oxydationsprodukten des Alkohols **14** (R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) kein Tetrahydrofuran vom Typ **d** gefunden wurde, welches auf einen Angriff des elektronenarmen Sauerstoffs an die  $\gamma$ -ständige Methylgruppe der Seiten-

<sup>7)</sup> Es ist auch denkbar, dass die primär gebildete Blei(IV)-verbindung [3] unter Assistenz der  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung zum Zwischenprodukt des Typus **b** direkt zerfällt.

kette zurückzuführen wäre [3]. Auch Produkte der Struktur **e** und **f** – entstanden durch einen Angriff des Sauerstoffs an der ebenfalls  $\gamma$ -ständigen, vinylicischen Methylgruppe (**a**  $\rightarrow$  **e**) oder durch einen Angriff an einer der beiden geminalen Methylgruppen (**a**  $\rightarrow$  **f**) – sind nicht gefunden worden.

Schema 6

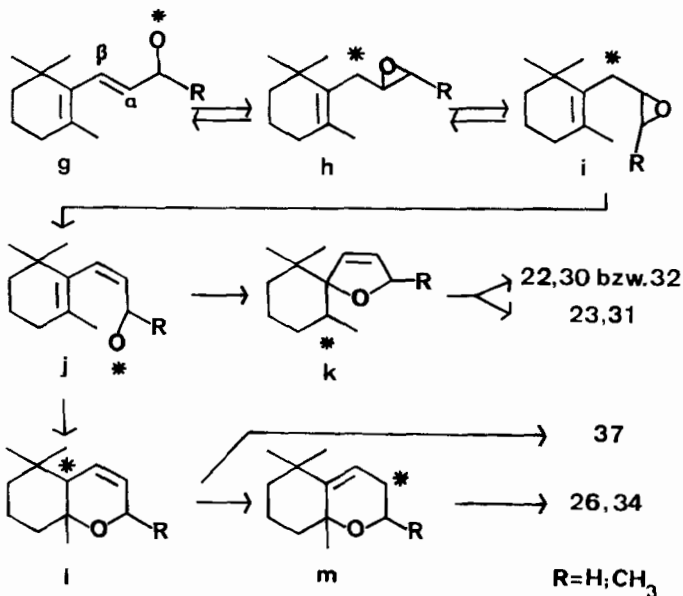


Abschliessend sollen noch mögliche Reaktionen diskutiert werden, die bei der Oxydation der Allylalkohole **21**, **29**, **36** und **38** zu Produkten mit cyclischer Ätherstruktur führen<sup>8)</sup>. Hierbei verdient die Tatsache besondere Bedeutung, dass bei der Bildung dieser Produkte die zur Alkoholgruppe  $\alpha$ -ständige ursprünglich *trans*- in eine *cis*-Doppelbindung übergehen musste. Die Isolierung der Epoxyacetate **25** und **33** lässt vermuten, dass, wie schon bei den Allylalkoholen **1**, **10** und **14**, auch hier zuerst ein Angriff des elektronenarmen Sauerstoffs am  $\alpha$ -C-Atom der Doppelbindung erfolgt (**g**  $\rightarrow$  **h**) und dass das intermediär gebildete Epoxid **h** sich unter Anlagerung einer Acetoxygruppe zu den Epoxyacetaten **25** bzw. **33** stabilisiert. Andererseits kann aus **h** unter Epoxidspaltung **g** zurückgebildet werden<sup>9)</sup>. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit für **h** besteht in der Drehung um die  $C_\alpha$ - $C_\beta$ -Achse (**h**  $\rightarrow$  **i**) und nachfolgender Öffnung des Epoxids zu **j**. Wie im *Schema 7* abzulesen ist, lässt sich nun die Bildung der cyclischen Reaktionsprodukte unschwer deuten. Die hierbei getroffene Formulierung der Zwischenstufen **k**, **l** und **m** stützt sich auf die Isolierung der möglichen Abfangprodukte **23** und **26** bzw. **31** und **34**, sowie **37**. Die für Ringschlussreaktionen günstige *cis*-Geometrie der zur Alkoholgruppe  $\alpha$ -ständigen Doppelbindung liegt bei *cis*- $\beta$ -Jonol (**36**) schon im Edukt vor. Der Angriff des Oxydationsmittels führt daher direkt zu **j**, das bevorzugt zu den Produkten vom Dihydrofuran- und Dihydropyran-Typus weiterreagiert. Die auch in **j** mögliche Anlagerung des Sauerstoffs an die Doppelbindung (**j**  $\rightarrow$  **i**) tritt offensichtlich nicht auf, das Epoxyacetat **33** konnte hier nicht nachgewiesen werden.

<sup>8)</sup> Für die Bildung der Oxydationsprodukte **27**, **28**, **35** und **39** finden sich Analogien in der Literatur [3] [10] [32].

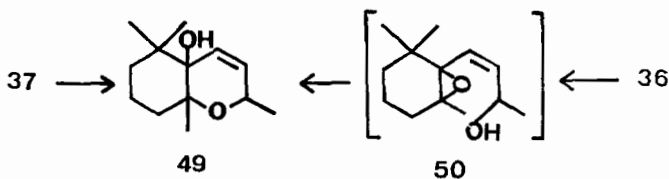
<sup>9)</sup> Die verhältnismässig niedrigen Umsätze bei der Oxydation von **21** und besonders von **29** lassen sich möglicherweise durch eine solche Rückreaktion erklären.

Schema 7



Anhang vom 9. 5. 1974. Die Reduktion des Acetates 37 mit  $LiAlH_4$  lieferte den Alkohol 49. Diese Verbindung stimmte in allen Eigenschaften mit dem Produkt überein, das bei der Oxydation von *cis*- $\beta$ -Jonol (36) mit *m*-Chlorbenzoepersäure erhalten wurde. Kürzlich ordneten *v. Warburg & Wolf* [22] diesem Produkt anhand der analytischen Daten irrtümlicherweise die Struktur des *cis*- $\beta$ -Jonol-epoxids (50) zu, einer Verbindung, welche bisher nicht isoliert werden konnte. Wir danken in diesem Zusammenhange Herrn Dr. G. Ohloff für den Hinweis auf eigene Resultate, der uns zur Überprüfung der Oxydationsreaktion veranlasste.

Schema 8



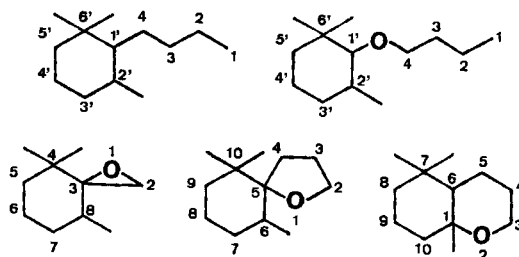
Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner sei Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich S.A., Genf, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien bestens gedankt.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** Nach der Aufarbeitung wurde die organische Phase mit  $MgSO_4$  getrocknet und das Reaktionsgut im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel Merck (Korngrösse 0,05–0,2 mm) in Stufensäulen verwendet. Bei der Dünnschichtchromatographie (DS.) wurden Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel  $F_{254}$  benützt. Der Nachweis der Substanzflecken erfolgte entweder unter UV.-Licht oder durch Einwirkung von Joddämpfen oder durch Besprühen mit konz.  $H_2SO_4$  und anschliessendem Erhitzen auf etwa  $140^\circ$ .

Die *Sdp.* und *Smp.* sind nicht korrigiert. Für Kugelrohrdestillationen kleiner Substanzmengen ist die Ofentemperatur, und für Destillationen über *Vigreux*-Kolonnen der intern gemessene Siedebereich angegeben. Die *Smp.* wurden in offenen Kapillaren im Ölbad bestimmt. UV.-Spektren:  $\lambda_{\max}$  in nm und  $\epsilon$ -Werte in Klammern. IR.-Spektren: Perkin-Elmer Modell 257 Spektrophotometer;  $\text{CCl}_4$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt);  $\nu_{\max}$  in  $\text{cm}^{-1}$ . Für die Angabe der Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = stark, m = mittel, w = schwach. NMR.-Spektren: 100 MHz (Varian Modell HA-100) und  $\text{CCl}_4$ -Lösungen (falls nicht anders erwähnt). Die Lage der Signale ist in  $\delta$ -Werten (ppm) angegeben, bezogen auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ); s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett, br = breites undeutlich strukturiertes Signal,  $d \times d$  = Doppeldublett,  $w_{1/2}$  = Linienbreite bei halber Signalhöhe in Hz,  $J$  = Kopplungskonstante in Hz. Die integrierte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein. Die Massenspektren (MS.) wurden an einem Massenspektrometer Hitachi-Perkin-Elmer RMU-A6 oder RMU-6D aufgenommen; in Klammern sind in % die relativen Intensitäten zum Basispektr (100%) angegeben. Die Nomenklatur der Verbindungen dieser Arbeit verwendet die in der Literatur [36–38] gebräuchliche Nummerierung der Gerüstatome (vgl. Schema 9).

Schema 9



**Allgemeines zur Durchführung der Oxydationen mit Blei(IV)-acetat.** – Das verwendete Blei(IV)-acetat wurde jeweils frisch aus dem Umsatz von Mennige mit Eisessig [2] [7] erhalten. Die farblosen Kristalle wurden im Hochvakuum 4–5 Std. lang bei Zimmertemp. getrocknet. Zur Reaktion wurden jeweils 3 Teile Blei(IV)-acetat und 1 Teil wasserfreies Kaliumcarbonat in 100–200 ml abs. Benzol aufgenommen, und das Gemisch unter Rühren 30 Min. lang unter Rückfluss gekocht. Man liess abkühlen und trug in das Gemisch die benzolische Lösung des zu oxydierenden Alkohols ein. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgut unter starkem Rühren auf Rückflusstemp. (80°) gehalten. Vor dem Abbruch der Reaktion wurde der benzolischen Lösung jeweils eine Probe entnommen, und diese mit KJ-Papier dem Test auf überschüssiges Oxydationsreagens unterworfen. Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte stets nach negativer KJ-Reaktion. Man liess das Reaktionsgut abkühlen, dekantierte die hellgelbe Benzollösung ab und wusch den braunen Rückstand mit Benzol mehrfach aus. Die vereinigten Benzolphasen wurden mit ges. wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und schliesslich über eine *Vigreux*-kolonne eingengt. Die Gewichtsverhältnisse der Reagentien, die Reaktionsdauer sowie die Aufarbeitung der Rohprodukte aus Blei(IV)-acetatoxydationen wird bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

**Oxydation von  $\beta$ -Cyclogeraniol (1)** mit Blei(IV)-acetat. 13,3 g (30 mmol) Blei(IV)-acetat wurden mit 2 g (13 mmol)  $\beta$ -Cyclogeraniol (1) [11] während 20 Std. zur Reaktion gebracht. Der Umsatz an Edukt 1 betrug 78%. Als Rohprodukt fiel ein komplexes Gemisch an, das säulenchromatographisch über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 10:1) aufgetrennt wurde. Man erhielt 440 mg reines Edukt 1 (26%), 600 mg des Epoxids 2 (30%) und 500 mg (25%) eines Gemisches der Acetate 5 und 6. Der NMR.-Analyse zufolge lagen im Gemisch 5 und 6 im Verhältnis 3:2 vor. Die beiden Acetate konnten bei erneuter Säulenchromatographie über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Äther 20:1) voneinander abgetrennt werden. Weiterhin wurde aus dem Reaktionsprodukt bei der Säulenchromatographie 80 mg (4%) eines 1:1-Gemisches (Gemisch-Analyse: NMR.-Spektroskopie) der bekannten Aldehyde  $\alpha$ -Cyclocitral (4) [12] und  $\gamma$ -Cyclocitral (3) [13] erhalten. Da sich 3 und 4 anhand der IR.- und NMR.-Spektroskopie im



Gemisch eindeutig mit Vergleichsmaterial identifizieren liessen, wurde auf die Auftrennung des Gemisches verzichtet.

Unter Berücksichtigung der Menge an wiedergewonnenem Edukt **1** erhielt man für die Oxydation von  $\beta$ -Cyclogeraniol folgende Produktverteilung: der Spiroäther **2** lag zu 40%, das Acetat **5** zu 18%, das Acetat **6** zu 12%,  $\alpha$ -Cyclocitral (**4**) zu 2%,  $\gamma$ -Cyclocitral (**3**) zu 2%, und ein Gemisch nicht identifizierter Produkte zu 2% vor.

*4,4-Dimethyl-8-methyliden-1-oxa-spiro[2.5]octan (2)*. Farbloses Öl vom Sdp. 75–77°/12 Torr.

$C_{10}H_{16}O$  Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,82 H 10,63%

MS.:  $m/e = 152$  (12,  $M^+ / C_{10}H_{16}O$ ), 137 (100), 124 (24), 109 (42), 107 (31), 96 (32), 95 (20), 93 (21), 91 (30), 81 (29), 79 (41), 77 (20), 69 (23), 67 (30), 65 (9), 55 (21), 53 (21), 51 (16), 43 (30), 41 (37). – IR.: 3085 w, 3045 m, 2970 s, 2930 s, 2865 s, 2840 s, 1650 m, 1475 m, 1455 m, 1438 m, 1385 m, 1365 m, 1202 m, 1118 w, 1100 w, 1091 m, 1050 w, 1030 w, 1005 w, 952 w, 925 s, 906 s, 895 m, 858 m, 849 m. – NMR.: 0,82/s, C(4)–CH<sub>3</sub>; 0,94/s, C(4)–CH<sub>3</sub>; 1,0–2,7/m, C(5)–H<sub>2</sub> + C(6)–H<sub>2</sub> + C(7)–H<sub>2</sub>; 2,55/AB-System, C(2)–H<sub>2</sub>,  $\delta_A = 2,81$  und  $\delta_B = 2,28$ ,  $\gamma_4 - \gamma_1 = 58$  und  $\gamma_3 - \gamma_2 = 47$  Hz; 4,6–4,74/m, C(8)=CH; 4,82–4,92/m, C(8)=CH. – UV. (Pentan): Endabsorption bis 215.

*6-Acetoxy-1,5,5-trimethyl-cyclohex-1-en (6)*. Farbloses Öl vom Sdp. 95°/4 Torr. – MS.:  $m/e = 154$  (20), 123 (19), 122 (20,  $M^+ - 60$ ), 112 (10), 109 (20), 107 (45), 98 (60), 95 (12), 93 (12), 91 (12), 84 (45), 81 (13), 69 (18), 67 (10), 57 (10), 55 (22), 43 (100), 41 (30). – IR.: 3040 w, 2970 s, 2920 s, 2880 s, 2860 s, 1735 s, 1615 w, 1475 m, 1451 s, 1390 m, 1370 s, 1235 s, 1145 w, 1135 w, 1080 w, 1045 m, 1035 s, 1020 s, 970 s, 945 s, 915 m, 900 m, 858 w. – NMR.: 0,89/s, C(5)–CH<sub>3</sub>; 0,92/s, C(5)–CH<sub>3</sub>; 1,0–1,7/m, C(3)–H<sub>2</sub> + C(4)–H<sub>2</sub>; 1,58–1,66/m, C(1)–CH<sub>3</sub>,  $w_{1/2} = 5$ ; 2,05/s, C(6)–OCOCH<sub>3</sub>; 4,95/br s, C(6)–H,  $w_{1/2} = 4$ ; 5,58/m, C(2)–H,  $w_{1/2} = 12$ .

*3-Acetoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-en (5)* [11]. Farbloses Öl vom Sdp. 97°/4 Torr. (Lit. [11]: 110–120°/20 Torr.). – MS.:  $m/e = 123$  (10), 122 (40,  $M^+ - 60$ ), 107 (100), 91 (14), 84 (19), 81 (14), 79 (9), 69 (9), 67 (6), 55 (10), 43 (55), 41 (15). – IR.: 2960 s, 2865 s, 1738 s, 1613 w, 1470 m, 1450 s, 1438 m, 1370 s, 1362 s, 1355 m, 1305 w, 1240 s, 1185 m, 1170 w, 1148 m, 1135 w, 1075 w, 1050 m, 1025 s, 998 s, 980 m, 965 s, 940 m, 930 m, 915 w, 895 m, 885 m, 862 w. – NMR.: 0,96/s, C(6)–CH<sub>3</sub>; 1,04/s, C(6)–CH<sub>3</sub>; 1,15–2,15/m, C(4)–H<sub>2</sub> + C(5)–H<sub>2</sub>; 1,59–1,66/s, ganz schwach aufgespalten, C(2)–CH<sub>3</sub>; 2,02/s, C(3)–OCOCH<sub>3</sub>; 5,08/t, C(3)–H,  $J = 5$ ; 5,22–5,32/singulettoides m, C(1)–H,  $w_{1/2} = 4$ .

*1,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-en-6-ol (7)*. 80 mg (2,1 mmol) LiAlH<sub>4</sub> wurden in 30 ml abs. Äther vorgelegt und unter Rühren mit der Lösung von 182 mg (1 mmol) **6** in 10 ml abs. Äther versetzt. Man kochte über Nacht unter Rückfluss und tropfte nach dem Abkühlen 10 ml einer ges. wässrigen Ammoniumsulfatlösung zu. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 115 mg (80%) an farblosem reinem Alkohol **7** (Sdp.: 55°/0,2 Torr.). – MS.:  $m/e = 140$  (17,  $M^+ / C_9H_{16}O$ ), 125 (21), 122 (2), 107 (5), 91 (4), 85 (10), 84 (100), 83 (25), 69 (9), 56 (20), 55 (22), 43 (38), 41 (24). – IR.: 3615 m, 3490 w (br.), 3030 w, 2965 s, 2920 s, 2880 s (Schulter), 2860 s, 1645 w, 1475 m, 1455 s, 1435 m, 1385 m, 1380 m, 1365 m, 1310 w, 1285 w, 1210 m, 1140 w, 1120 w, 1078 w, 1055 m, 1040 s, 1005 s, 980 s, 965 m, 940 w, 900 w, 880 w, 865 w, 845 m. – NMR.: 0,89/s, C(5)–CH<sub>3</sub>; 0,94/s, C(5)–CH<sub>3</sub>; 1,16/s, C(6)–OH, wird bei Zugabe von D<sub>2</sub>O gelöscht; 1,7–1,81/m, C(1)–CH<sub>3</sub>,  $w_{1/2} = 4$ ; 1,1–2,1/m, C(3)–H<sub>2</sub> + C(4)–H<sub>2</sub>; 3,36/s, C(6)–H; 5,28–5,44/m, C(2)–H,  $w_{1/2} = 8$ .

*1,5,5-Trimethyl-cyclohex-1-en-6-on (8)*. 100 mg CrO<sub>3</sub> (1 mmol) wurden zum Gemisch aus 5 ml Methylenchlorid und 5 ml Pyridin gegeben, und die Suspension nach *Ratcliffe* [33] mit der Lösung von 120 mg (0,857 mmol) des Alkohols **7** in 5 ml Methylenchlorid zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Die Ausbeute an reinem Keton **8** betrug 83% (98 mg). Die Eigenschaften von **8** deckten sich mit den Literaturwerten [15].

*Oxydation von  $\alpha$ -Cyclogeraniol (9) mit Blei(IV)-acetat*. 2 g (13 mmol)  $\alpha$ -Cyclogeraniol (**9**) [12] wurden unter Umsatz von 80% mit 13,4 g (30 mmol) Blei(IV)-acetat während 14 Std. zur Reaktion gebracht. Als Rohprodukt erhielt man ein braunes Öl, das über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelmischung: Pentan/Äther 10:1) chromatographiert wurde. Hierbei fielen 390 mg reines Edukt **9** und 1,3 g eines Acetatgemisches an. Die Acetatfraktion bestand aus den Verbindungen **5** und **6**, die im Gemisch NMR.-spektroskopisch mit Vergleichsmaterial identifiziert wurden. Aus der Integration über die Methylsignale des NMR.-Spektrums wurde für das Gemisch der Acetate **5** und **6** ein Verhältnis von 3:2 abgeschätzt. Auf die Auftrennung von **5** und **6** wurde verzichtet. Neben

**5** und **6** wurden keine weiteren Reaktionsprodukte beobachtet. Das Acetat **5** lag zu 50% und das Acetat **6** zu 30% vor.

Oxydation von  $\beta$ -Safranrol (**19**) [12] mit Blei(IV)-acetat. 9,5 g (25 mmol) Blei(IV)-acetat wurden während 16 Std. mit 400 mg (2,66 mmol) des Alkohols **19** zur Reaktion gebracht. Bei völligem Umsatz an **19** erhielt man ein Produktgemisch, das säulenchromatographisch über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 20:1) aufgetrennt wurde. Man isolierte hierbei 60 mg (15%) des Epoxids **20** und 60 mg (15%) eines Gemisches nicht identifizierter Aldehyde. Die Verbindung **20** erwies sich beim Aufarbeiten als labil und konnte nur in einer Reinheit von ca. 95% angereichert werden. Die Ausbeute an **20** von 15% stellt den optimalen Wert einer Reihe von Oxydationen von **19** dar; die Bildung von **20** war stets von starker Polymerenbildung begleitet.

4,4-Dimethyl-8-methyliden-1-oxa-spiro[2.5]oct-6-en (**20**). MS.:  $m/e = 150$  (29,  $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ), 136 (13), 135 (100), 121 (31), 120 (10), 118 (10), 107 (22), 105 (50), 91 (47), 79 (36), 77 (30), 65 (13), 51 (13), 43 (23), 41 (24). - IR.: 3050 m, 2990 s, 2950 s, 2925 s, 2895 s, 2850 m, 1648 w, 1605 w, 1475 m, 1455 m, 1435 m, 1390 m, 1370 s, 1355 m, 1110 s, 1020 w, 1002 w, 992 w, 970 w, 940 m, 930 s, 905 s, 888 w, 870 m. - NMR.: 0,86/s, C(4)-CH<sub>3</sub>; 1,0/s, C(4)-CH<sub>3</sub>; 2,18/doubletoides m, C(5)-H; 2,24/doubletoides m, C(5)-H; 2,62/AB-System, C(2)-H<sub>2</sub>,  $\delta_A = 2,89$  und  $\delta_B = 2,34$ ,  $\gamma_4 - \gamma_1 = 62$  Hz und  $\gamma_3 - \gamma_2 = 50$  Hz; 4,76/singulettoides m, C(8)=CH,  $w_{1/2} = 4$ ; 5,04/singulettoides m, C(8)=CH,  $w_{1/2} = 4$ ; 5,5-5,75/m, C(7)-H; 6,16/d, leicht aufgespalten zu einem 4-Liniensystem, C(6)-H,  $J' = 8$ ,  $J'' = 2$ . - UV. (Pentan): 230 (11.820).

2-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-äthan-2-ol (**10**) [17]. 4,5 g (30 mmol)  $\beta$ -Cyclocitral (**9**) [16] wurden in 25 ml abs. Äther gelöst und innerhalb von 5 Min. bei Raumtemp. unter Rühren zu 20 ml einer 2M-Lösung von Methyllithium (40 mmol) in abs. Äther getropft. Das Reaktionsgut wurde über Nacht unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen mit soviel Wasser versetzt, dass der ausgefallene Niederschlag gerade in Lösung ging. Man arbeitete wie üblich auf und erhielt aus der Destillation des öligen Rohproduktes bei 95°/11 Torr 4,1 g des reinen Alkohols **10** (Ausbeute: 90%), der in der Kälte zu farblosen Kristallen vom Smp. 36° erstarrte (Lit.: 38° [17]). - MS.:  $m/e = 168$  (33,  $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 153 (40), 150 (23), 135 (26), 125 (12), 123 (60), 109 (26), 107 (48), 98 (20), 97 (17), 95 (29), 93 (48), 91 (24), 85 (48), 84 (35), 83 (22), 81 (42), 79 (30), 77 (15), 69 (28), 67 (22), 59 (10), 57 (18), 55 (35), 53 (16), 45 (15), 43 (100), 41 (63). - IR.: 3630 m, 3480 w (br.), 2970 s, 2910 s, 2875 s, 2835 m, 1648 w, 1470 s (Schulter), 1460 s, 1442 s, 1430 m, 1380 s, 1365 m, 1338 w, 1288 w, 1265 m (Schulter), 1255 m, 1210 w, 1202 w, 1175 w, 1140 m, 1128 m, 1065 s, 1010 m, 998 s, 980 w, 900 m, 890 m, 700 w, 690 w, 662 w. - NMR.: 0,98/s, C(6')-CH<sub>3</sub>; 1,1/s, C(6')-CH<sub>3</sub>; 1,35/d, C(1)-CH<sub>3</sub>,  $J = 7$ ; 1,15-2,1/m, C(3')-H<sub>2</sub> + C(4')-H<sub>2</sub> + C(5')-H<sub>2</sub>; 1,84/s, C(2')-CH<sub>3</sub>; 2,3/br s, C(2)-OH, wird bei Zugabe von D<sub>2</sub>O gelöscht; 4,43/g, C(2)-H,  $J = 7$ ; die Einstrahlung bei 4,43 wandelt das d bei 1,35 in ein s um; strahlt man bei 1,35 ein, so geht das g bei 4,43 in ein s über.

Oxydation von 2-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-äthan-2-ol (**10**) mit Blei(IV)-acetat. 29,3 g (66 mmol) Blei(IV)-acetat wurden mit 4,4 g (26 mmol) **10** [17] während 16 Std. zur Reaktion gebracht.

Bei einem Eduktumsatz von 91% fiel als Rohprodukt ein braunes Öl an, das säulenchromatographisch über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 10:1) aufgetrennt wurde und 1,95 g Epoxid **11**, 400 mg Edukt **10** sowie 1,5 g einer Mischfraktion ergab. Bei erneuter Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Hexan/Äther 25:1) wurden aus der Mischfraktion 370 mg **13** und 1,0 g **12** isoliert. Abzüglich des zurückgewonnenen Edukts **10** ermittelte man folgende Produktverteilung: 50% Epoxid **11**, 27% Enolätheracetat **12** und 11% Keton **13**.

2,4,4-Trimethyl-8-methyliden-1-oxa-spiro[2.5]octan (**11**). Sdp.: 80°/11 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$  Ber. C 79,46 H 10,91% Gef. C 79,39 H 10,80%

MS.:  $m/e = 166$  (31,  $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ ), 157 (100), 138 (29), 123 (27), 110 (41), 109 (29), 107 (66), 105 (15), 95 (27), 93 (33), 91 (45), 82 (14), 81 (38), 80 (12), 79 (74), 77 (25), 69 (42), 68 (17), 67 (32), 65 (13), 55 (23), 53 (20), 43 (44), 41 (52). - IR.: 3081 w, 3000 m, 2930 s, 2865 s, 2838 m, 1657 m (Schulter), 1650 m, 1475 m, 1450 m, 1415 w, 1395 w, 1380 s, 1370 m, 1360 m, 1331 w, 1310 w, 1230 w, 1205 w, 1135 m, 1105 w, 1070 s, 1050 w, 1038 m, 1009 m, 992 m, 970 m, 905 s, 885 m, 868 m, 840 w. - NMR.: 0,79/s, C(4)-CH<sub>3</sub>; 0,94/s, C(4)-CH<sub>3</sub>; 1,1/d, C(2)-CH<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 1,3-2,1 und 2,2-

2,7/*m*, C(7)–H<sub>2</sub> + C(6)–H<sub>2</sub> + C(5)–H<sub>2</sub>; 3,1/*q*, C(2)–H, *J* = 6; 4,7–4,83/*m*, C(8)=CH, *w*<sub>1/2</sub> = 4; 4,84–4,92/*m*, C(8)=CH, *w*<sub>1/2</sub> = 6; Entkopplungsversuch: Einstrahlung bei 3,1 führt das *d* bei 1,1 in ein *s* über. – UV. (Pentan): oberhalb 215 nm leer.

2-Acetoxy-2-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yloxy)-äthan (**12**): Farbloses Öl vom Sdp. 70°/0,05 Torr (unter leichter Zersetzung).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,98 H 9,83%

MS. (direkter Einlass der Probe): *m/e* = 226 (2, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>), 182 (8), 167 (3), 169 (4), 149 (4), 141 (11), 140 (100), 126 (8), 125 (90), 123 (22), 107 (5), 95 (7), 84 (25), 81 (20), 79 (5), 69 (12), 67 (7), 57 (4), 55 (20), 53 (40), 43 (90), 41 (22). – IR. (flüssig): 2980 *s* (Schulter), 2960 *s* (Schulter), 2930 *s*, 2865 *s*, 2830 *m*, 1740 *s*, 1670 *m*, 1475 *m*, 1450 *m*, 1390 *s*, 1371 *s*, 1358 *s*, 1340 *m* (Schulter), 1292 *m*, 1240 *s*, 1202 *m*, 1135 *s*, 1121 *s*, 1105 *s*, 1055 *s*, 1040 *s*, 1005 *s*, 980 *m*, 930 *s*, 885 *w*, 872 *w*, 845 *m*, 790 *m*, 762 *w*. – NMR.: 1,04/*s*, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,1/*s*, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,48/*d*, C(1)–H<sub>3</sub>, *J* = 6; 1,64/*s*, C(2')–CH<sub>3</sub>; 1,4–1,8/*m*, C(5')–H<sub>2</sub> + C(4')–H<sub>2</sub>; 1,9–2,2/*m*, C(3')–H<sub>2</sub>; 2,0/*s*, C(2)–OCOCH<sub>3</sub>; 6,05/*q*, C(2)–H, *J* = 6; die Einstrahlung bei 6,05 führte das *d* bei 1,48 in ein *s* über; strahlte man bei 1,48 ein, so erhielt man bei 6,05 ein *s*. – <sup>13</sup>C-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): teilweise entkoppeltes Off-Resonance-Spektrum): 17,6/*q*, CH<sub>3</sub>; 19,6/*t*, CH<sub>2</sub>; 20,9/*q*, CH<sub>3</sub>; 21,0/*q*, CH<sub>3</sub>; 27,3/*q*, CH<sub>3</sub>; 28,2/*q*, CH<sub>3</sub>; 32,3/*t*, CH<sub>2</sub>; 35,5/*s*, C; 40,8/*t*, CH<sub>2</sub>; 96,6/*d*, CH; 117,5/*s*, C; 153,8/*s*, C; 168,7/*s*, C. – UV. (Pentan): Endabsorption bis 230 nm.

2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexanon (**13**) [20]. Farbloses Öl vom Sdp. 65°/12 Torr (Lit.: 176–178° [20]). – MS.: *m/e* = 140 (25, M<sup>+</sup>/C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O), 83 (12), 82 (100), 70 (15), 69 (40), 57 (11), 56 (50), 55 (38), 41 (38). – IR.: 2980 *s*, 2940 *s*, 2860 *m* (Schulter), 1705 *s*, 1472 *s*, 1462 *s* (Schulter), 1458 *s*, 1390 *s*, 1380 *m*, 1370 *m*, 1320 *w*, 1300 *w*, 1250 *w*, 1215 *w*, 1130 *s*, 1060 *w*, 1025 *s*, 995 *s*, 980 *w*, 960 *m*, 865 *m*. – NMR.: 0,97/*d*, C(2)–CH<sub>3</sub>, *J* = 7; 1,02/*s*, C(6)–CH<sub>3</sub>; 1,18/*s*, C(6)–CH<sub>3</sub>; 1,1–2,2/*m*, C(3)–H<sub>2</sub> + C(4)–H<sub>2</sub> + C(5)–H<sub>2</sub>; 2,56/*m* mit Sextettstruktur, C(2)–H, *J* = 7.

Spaltung des Enolätheracetates **12**. a) mit Acetylchlorid in Methanol: 60 mg (0,26 mmol) **12** wurden in 20 ml abs. Methanol gelöst und unter Rühren gemäss der Vorschrift von Kohler & Richtmyer [34] mit einigen Tropfen Acetylchlorid versetzt. Man liess das Reaktionsgut 30 Min. lang bei Zimmertemp. stehen, tropfte dann 100 ml Wasser zu und arbeitete wie üblich mit Äther auf. Als Rohprodukt fielen 18 mg eines farblosen Öles (Ausbeute: 49%) an, das durch Vergleich der IR.-Spektren als **13** identifiziert wurde.

b) mit wässrig-methanolischer Natronlauge: 60 mg (0,26 mmol) **12** wurden in 3 ml Methanol aufgenommen und in die Lösung von 1 g NaOH in 13 ml Methanol und 6 ml Wasser eingetragen. Man rührte die Lösung 30 Min. lang bei Raumtemp., wobei eine leichte Braunfärbung eintrat. Das Reaktionsgut wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und mit Äther wie üblich aufgearbeitet. Als Rohprodukt erhielt man 22 mg eines farblosen Öls, das mit **13** identisch war (Ausbeute: 60%).

2-(1'-Hydroxy-6',6'-dimethyl-2'-methyliden-cyclohex-1'-yl)-äthan (**17**). 150 mg (0,9 mmol) des Epoxyds **11** wurden in 10 ml abs. Äther gelöst und zur Vorlage von 82 mg (2,1 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml abs. Äther getropft. Man kochte das Reaktionsgut über Nacht unter Rückfluss und versetzte es nach dem Abkühlen mit 10 ml ges. wässriger Ammoniumsulfatlösung. Nach dem Aufarbeiten fiel ein farbloses Öl an, das über Kieselgel säulenchromatographisch (Stufensäule; Laufmittel: Petroläther/Äther 3:1) gereinigt wurde. Hierbei wurden 120 mg (80%) des reinen Alkohols **14** erhalten (Sdp.: 50°/0,2 Torr). – MS.: *m/e* = 168 (18, M<sup>+</sup>/C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O), 139 (22), 111 (15), 99 (100), 96 (13), 95 (28), 83 (12), 81 (17), 71 (10), 70 (23), 69 (32), 57 (40), 55 (27), 43 (62), 41 (31). – IR.: 3635 *m*, 3100 *w*, 2990 *s*, 2950 *s*, 2930 *s* (Schulter), 2890 *s*, 1649 *m*, 1482 *m*, 1462 *s*, 1390 *m*, 1370 *m*, 1340 *w*, 1320 *w*, 1278 *w*, 1215 *w*, 1165 *w*, 1145 *m*, 1108 *m*, 1062 *m*, 1048 *w*, 990 *m*, 980 *m*, 965 *m*, 945 *m*, 938 *m*, 908 *s*, 890 *m*, 875 *m*, 850 *w*. – NMR.: 0,7/*t*, C(1)–H<sub>3</sub>, *J* = 7; 0,9/*s*, C(6')–CH<sub>3</sub>; 0,96/*s*, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,14/*s*, C(1')–OH, wird bei Zugabe von D<sub>2</sub>O gelöscht; 1,5–2,6/*m*, C(2)–H<sub>2</sub> + C(3')–H<sub>2</sub> + C(4')–H<sub>2</sub> + C(5')–H<sub>2</sub>; 4,76–4,92/*m*, C(2')=CH<sub>2</sub>, *w*<sub>1/2</sub> = 3.

Oxydation von Dihydro-β-damascol (**14**) mit Blei(IV)-acetat. 1,3 g (6,6 mmol) Dihydro-β-damascol (**14**) [18] wurden während 16 Std. unter einem Umsatz von 98% mit 8,8 g (20 mmol) Blei(IV)-acetat zur Reaktion gebracht. Als Rohprodukt fiel ein braunrotes Öl an, das über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 10:1) chromatographiert wurde. Hierbei isolierte man aus den ersten Fraktionen 260 mg **15** sowie 580 mg **16**, und aus den nachfolgenden Fraktionen 100 mg **13** und schliesslich 130 mg eines Gemisches unbekannter Produkte, das

nicht aufgetrennt werden konnte. Unter Berücksichtigung der Menge an zurückgewonnenem Edukt **14** ergab sich für die Zusammensetzung des Gemisches der Reaktionsprodukte aus der Oxydation von **14** folgendes Bild: 21% Epoxid **15**, 46% Enolacetat **16**, 8% Keton **13** und 10% nicht aufgetrenntes Gemisch.

*4,4-Dimethyl-8-methyliden-2-propyl-1-oxa-spiro[2.5]octan (15)*. Farbloses Öl vom Sdp. 70°/0,6 Torr.

$C_{13}H_{22}O$  Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,34 H 11,41%

MS.:  $m/e = 194$  (50,  $M^+ / C_{13}H_{22}O$ ), 179 (78), 166 (17), 165 (13), 152 (13), 151 (100), 138 (20), 137 (22), 126 (20), 125 (21), 124 (19), 123 (40), 111 (28), 109 (52), 107 (70), 105 (13), 97 (21), 95 (70), 93 (48), 91 (50), 81 (70), 79 (70), 77 (30), 71 (25), 70 (20), 69 (78), 68 (20), 67 (25), 65 (17), 55 (53), 43 (60), 41 (90). – IR.: 3100 w, 2970 s, 2940 s, 2880 s, 2855 s, 1658 m (Schulter), 1652 m, 1480 m, 1470 s, 1462 s, 1445 m, 1435 m, 1405 w, 1380 s, 1368 m, 1340 w, 1320 w, 1270 w, 1235 w, 1210 w, 1135 w, 1120 w, 1100 m, 1065 w, 1060 w (Schulter), 1030 w, 1015 m, 995 w, 978 w, 952 s, 948 m (Schulter), 928 s, 912 s, 900 s (Schulter), 880 m, 845 w. – NMR.: 0,80/s, C(4)–CH<sub>3</sub>; 0,94/s, C(4)–CH<sub>3</sub>; 0,95/t, CH<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 1,2–2,2 und 2,24–2,6/m, C(5)–H<sub>2</sub> + C(6)–H<sub>2</sub> + C(7)–H<sub>2</sub> + C(2)–(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>–; 2,96/t, C(2)–H,  $J = 6$ ; 4,72–4,81 und 4,81–4,93/m, C(8)=CH<sub>2</sub>. – UV. (Pentan): oberhalb 210 nm leer.

*4-Acetoxy-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yloxy)-butan (16)*. Die Verbindung **16** lässt sich unterhalb von 80°/0,01 Torr nicht ohne Zersetzung destillieren.

$C_{15}H_{26}O_3$  Ber. C 70,87 H 10,30% Gef. C 71,21 H 10,32%

MS.:  $m/e = 194$  (50,  $M^+ - 60$ ), 179 (5), 151 (28), 123 (100), 109 (22), 95 (15), 82 (20), 81 (80), 69 (20), 67 (20), 60 (20), 55 (30), 45 (20), 43 (30). – IR.: 2988 s, 2940 s, 2880 s, 2840 m, 1742 s, 1672 m, 1470 m, 1460 m, 1435 w, 1375 m, 1365 m, 1360 m, 1300 w, 1235 s, 1140 s, 1130 s, 1110 m, 1090 w, 1060 w, 1012 m, 1000 m, 980 m, 928 s. – NMR.: 1,02/t, C(1)–H<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 1,03/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,08/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,62/s, C(2')–CH<sub>3</sub>; 1,3–2,2/m, C(2)–H<sub>2</sub> + C(3)–H<sub>2</sub> + C(3')–H<sub>2</sub> + C(4')–H<sub>2</sub> + C(5')–H<sub>2</sub>; 1,99/s, C(4)–OCOCH<sub>3</sub>; 6,10/t, C(4)–H,  $J = 6$ . – UV. (Pentan): oberhalb 220 nm leer.

*4-(1'-Hydroxy-6',6'-dimethyl-2'-methyliden-cyclohex-1'-yl)-butan (18)*. 180 mg (0,9 mmol) **15** wurden in 10 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) gegeben, und die Lösung zur Vorlage von 79 mg (2 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml abs. THF getropft. Man kochte das Reaktionsgut über Nacht unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wurden 10 ml ges. wässriger Ammoniumsulfatlösung eingetragen, und das Gemisch wie üblich aufgearbeitet. Als Rohprodukt fielen 158 mg eines farblosen Öls an, das Alkohol **18** darstellte (Ausbeute: 86%). **18** wurde durch Destillation bei 65°/0,2 Torr gereinigt. – MS.:  $m/e = 196$  (45,  $M^+ / C_{13}H_{24}O$ ), 154 (10), 139 (70), 127 (42), 111 (48), 95 (66), 85 (68), 71 (20), 69 (56), 57 (55), 55 (54), 43 (100). – IR.: 3630 m, 3098 w, 2970 s, 2950 s, 2885 s, 2878 s, 1648 m, 1485 m, 1470 m, 1460 m, 1440 w, 1390 m, 1370 m, 1342 w, 1335 w, 1325 w, 1285 w, 1215 w, 1165 w, 1145 m, 1120 w, 1062 m, 1052 m, 1005 w, 975 m, 905 s, 890 w, 870 w. – NMR.: 0,88/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 0,94/t, C(1)–H<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 0,96/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,13/s, C(1')–OH, wird durch Zugabe von D<sub>2</sub>O gelöscht; 1,1–2,4/m, C(2)–H<sub>2</sub> + C(3)–H<sub>2</sub> + C(4)–H<sub>2</sub> + C(3')–H<sub>2</sub> + C(4')–H<sub>2</sub> + C(5')–H<sub>2</sub>; 4,7–4,84/m, C(2)=CH<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 2$ .

Oxydation von *nor-trans-β-Jonol (21) mit Blei(IV)-acetat*. 5 g (27,7 mmol) **21** [23] wurden mit 40 g (105,2 mmol) Blei(IV)-acetat während 16 Std. zur Reaktion gebracht. Der Umsatz an **21** betrug 66%. Als Rohprodukt fiel ein Öl an, das über Kieselgel (Laufmittelmischung: Pentan/Äther 15:1) eine Ätherfraktion, ein Gemisch von Acetaten und eine Fraktion von Carbonylverbindungen ergab. Aus der Rechromatographie der Mischfraktionen über Kieselgel (Laufmittel: Methylenchlorid) isolierte man 350 mg Dihydrofuran **22** (11%), 200 mg Spiroäther **24** (6%), 150 mg Dihydrofuranacetat **23** (5%), 100 mg Epoxid **25** (3%), 300 mg Sechsringätheracetat **26** (9%) und 400 mg Acetat **27** (12%) sowie 1,5 g  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Aldehyd **28** (46%).

*6,10,10-Trimethyl-1-oxa-spiro[4.5]deca-3,6-dien (22)*. Farbloses Öl vom Sdp. 90°/12 Torr.

$C_{12}H_{18}O$  Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,69 H 10,27%

MS.:  $m/e = 178$  (gerade noch sichtbar,  $M^+ / C_{12}H_{18}O$ ), 163 (gerade noch sichtbar), 122 (100), 107 (27), 95 (11), 94 (11), 93 (24), 91 (22), 80 (13), 79 (69), 77 (19), 67 (10), 65 (11), 53 (18), 41 (34). – IR.: 3082 w, 3030 m, 2970 s, 2925 s, 2880 s, 2850 s, 1635 w, 1479 m, 1456 s, 1439 m, 1385 s, 1376 m, 1365 s, 1349 m, 1320 w, 1168 m, 1145 w, 1111 m, 1095 s, 1070 s, 1058 s, 1040 m, 1020 s, 990 w, 979 m, 965 s. – NMR.: 0,88/s, C(10)–CH<sub>3</sub>; 0,99/s, C(10)–CH<sub>3</sub>; 1,3–1,75/m, C(7)–H<sub>2</sub>; 1,52–1,64/m,

C(6)—CH<sub>3</sub>,  $w_{1/2} = 5$ ; 1,93–2,2/m, C(8)—H<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 18$ ; 4,6–4,7/m, C(2)—H<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 5$ ; 5,3–5,44/m, C(7)—H,  $w_{1/2} = 8$ ; 5,52–5,7/stark strukturiertes m, C(3)—H; 5,87–6,02/m, aufgespalten in zwei Signalhaufen, C(4)—H.

10,10-Dimethyl-6-methyliden-1-oxa-spiro[4.5]-dec-3-en (24). Farbloses Öl vom Sdp. 85°/6 Torr.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,91 H 10,12%

MS.:  $m/e = 178$  (7, M<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O), 163 (gerade noch sichtbar), 122 (100), 111 (100), 109 (25), 107 (20), 95 (17), 93 (22), 91 (15), 81 (17), 79 (37), 69 (50), 55 (25), 53 (17), 43 (15), 41 (60). — IR.: 3090 w, 3030 w (Schulter), 2978 s, 2935 s, 2870 s, 2850 s, 1650 m, 1475 m, 1465 m, 1440 m, 1382 m, 1362 m, 1350 w, 1298 w, 1190 w, 1161 w, 1125 w, 1110 w, 1085 s, 1070 s, 1055 s, 1045 m, 1015 w, 1005 w, 998 w, 975 w, 960 w, 930 w, 900 s, 872 w, 702 s. — NMR.: 0,82/s, C(10)—CH<sub>3</sub>; 0,86/s, C(10)—CH<sub>3</sub>; 1,1–2,5/m, C(7)—H<sub>2</sub> + C(8)—H<sub>2</sub> + C(9)—H<sub>2</sub>; 4,52–4,61/m, C(2)—H<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 4$ ; 4,61–4,7/m, C(6)=CH<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 5$ ; 4,72–4,8/m, C(6)=CH<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 5$ ; 5,76–6,0/stark strukturiertes m, C(3)—H + C(4)—H. — UV. (Pentan): Endabsorption bis 230.

6-Acetoxy-6,10,10-trimethyl-1-oxa-spiro[4.5]-dec-3-en (23). Farbloses Öl vom Sdp. 88°/0,05 Torr.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,15 H 9,37%

MS.:  $m/e = 238$  (5, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>), 223 (7), 196 (10), 178 (30), 163 (100), 135 (22), 121 (15), 119 (14), 117 (14), 109 (27), 107 (11), 95 (20), 93 (18), 91 (18), 81 (11), 79 (14), 77 (15), 69 (15), 67 (13), 55 (20), 43 (100), 41 (35). — IR.: 3065 w, 3000 m (Schulter), 2970 s, 2940 s, 2880 s, 1742 s, 1472 m, 1460 m, 1388 m, 1375 s, 1351 w, 1330 w, 1310 w, 1238 s, 1182 w, 1168 w, 1128 s, 1095 s, 1075 w, 1058 m, 1030 s, 1005 w, 990 w, 970 w, 928 m, 900 w, 880 w, 865 w, 840 w. — NMR.: 1,11/s, C(10)—CH<sub>3</sub>; 1,14/s, C(10)—CH<sub>3</sub>; 1,49/s, C(6)—CH<sub>3</sub>; 1,2–1,85/m, C(7)—H<sub>2</sub> + C(8)—H<sub>2</sub> + C(9)—H<sub>2</sub>; 2,02/s, C(6)—OCOCH<sub>3</sub>; 3,36–3,98/ABX-System, Zentrum des AB-Teiles bei 3,68, C(2)—H<sub>2</sub>; 5,14–5,36/m, X-Teil des ABX-Systems, C(3)—H; 5,36–5,46/d, C(4)—H, J = 4.

3-Acetoxy-1,2-epoxy-3-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propan (25). Farbloses Öl vom Sdp. 95°/0,2 Torr. — MS.:  $m/e = 238$  (gerade noch sichtbar, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>), 223 (4), 196 (9), 178 (19), 166 (28), 163 (76), 153 (43), 151 (26), 145 (11), 135 (33), 133 (32), 123 (32), 121 (27), 109 (50), 107 (40), 105 (26), 95 (33), 93 (40), 91 (43), 81 (36), 79 (38), 77 (28), 69 (31), 67 (24), 65 (16), 55 (38), 53 (21), 43 (100), 41 (62). — IR.: 2960 s (Schulter), 2940 s, 2918 s (Schulter), 2875 m, 2836 m, 1746 s, 1465 m, 1435 w, 1370 s, 1235 s, 1178 w, 1115 w, 1080 w, 1026 s, 968 m, 946 m, 912 w, 895 w, 880 w, 862 w. — NMR.: 1,02/s, C(6')—CH<sub>3</sub>; 1,05/s, C(6')—CH<sub>3</sub>; 1,3–1,78/m, C(4')—H<sub>2</sub> + C(5')—H<sub>2</sub>; 1,86/s, C(2')—CH<sub>3</sub>; 1,9–2,12/m, C(3')—H<sub>2</sub>; 2,05/s, C(3)—OCOCH<sub>3</sub>; 2,5–2,76/stark strukturiertes m, C(1)—H<sub>2</sub>; 3,0–3,18/stark strukturiertes m, C(2)—H; 5,27/d, C(3)—H, J = 6.

3-(3'-Acetoxy-2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propenal (27). Farbloses Öl vom Sdp. 120°/0,5 Torr. — MS.:  $m/e = 176$  (24, M<sup>+</sup> – 60), 161 (66), 143 (22), 133 (43), 131 (27), 115 (29), 109 (29), 107 (26), 105 (29), 93 (14), 91 (50), 81 (14), 79 (24), 77 (25), 65 (14), 60 (30), 55 (41), 45 (44), 43 (100), 41 (44). — IR.: 2970 s, 2945 s, 2870 m, 2818 w, 2715 w, 1745 s, 1700 s, 1620 m, 1455 m, 1375 s, 1350 w, 1238 s, 1180 w, 1155 w, 1123 s, 1085 w, 1022 s, 1000 m, 980 s, 968 s, 939 w, 928 w, 870 w. — NMR.: 1,10/s, C(6')—CH<sub>3</sub>; 1,16/s, C(6')—CH<sub>3</sub>; 1,3–2,1/m, C(4')—H<sub>2</sub> + C(5')—H<sub>2</sub>; 1,74/s, C(2')—CH<sub>3</sub>; 2,06/s, C(3')—OCOCH<sub>3</sub>; 5,1–5,26/triplettoides m, C(3')—H; 5,96–6,26/d × d mit Zentrum bei 6,10, C(2)—H, J' = 7, J'' = 16; 7,12/d, C(3)—H, J'' = 16; 9,48/d, C(1)—H, J' = 7. — UV. (Pentan): 275 (7807).

4-Acetoxy-1,7,7-trimethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (26). Farbloses Öl vom Sdp. 90°/0,05 Torr.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,55 H 9,31% Gef. C 70,45 H 9,30%

MS.:  $m/e = 238$  (gerade noch sichtbar, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>), 223 (2), 178 (6), 163 (43), 135 (7), 121 (7), 109 (8), 107 (7), 95 (9), 93 (10), 91 (13), 79 (12), 77 (12), 55 (9), 43 (100). — IR.: 3070 w, 2975 s, 2945 s, 2878 s, 1735 s, 1650 w, 1465 m, 1450 m, 1390 m, 1375 s, 1330 w, 1280 m, 1240 s, 1218 s, 1180 w, 1170 m, 1130 s, 1090 m, 1068 m, 1035 s, 1021 s, 991 m, 975 m, 965 s, 920 m, 890 w, 861 m, 678 w. — NMR.: 1,08/s, C(7)—CH<sub>3</sub>; 1,16/s, C(7)—CH<sub>3</sub>; 1,25–1,9/m, C(8)—H<sub>2</sub> + C(9)—H<sub>2</sub> + C(10)—H<sub>2</sub>; 1,40/s, C(1)—CH<sub>3</sub>; 2,05/s, C(4)—OCOCH<sub>3</sub>; 3,55–4,06/AB-Teil eines ABM-Systems, Zentrum des AB-Teiles bei 3,80, C(3)—H<sub>2</sub>, J = 12, J = 5, J = 1; 4,8–4,94/m, M-Teil des ABM-Systems, C(4)—H, J = 5, J = 1; 5,5/dublettoides m, C(5)—H, J = 4.

4-Hydroxy-1,7,7-trimethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (42). 80 mg (2,11 mmol) LiAlH<sub>4</sub> wurden in 20 ml abs. Äther vorgelegt und mit der Lösung von 120 mg (0,50 mmol) 26 in 5 ml abs. Äther

versetzt. Man kochte über Nacht unter Rückfluss, gab nach dem Abkühlen 10 ml einer wässrigen ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung zu und arbeitete wie üblich auf. Hierbei wurden 85 mg (85%) **42** isoliert (Sdp.: 85°/0,02 Torr). - MS.:  $m/e = 196$  (5,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ), 181 (96), 166 (96), 163 (26), 153 (17), 151 (79), 139 (12), 137 (13), 135 (14), 133 (13), 127 (36), 125 (13), 123 (21), 121 (23), 111 (21), 110 (22), 109 (41), 107 (31), 105 (18), 97 (19), 95 (64), 93 (39), 91 (33), 83 (20), 81 (52), 79 (36), 77 (30), 69 (63), 67 (29), 55 (43), 53 (20), **43** (100). - IR.: 3600 m, 3450 m (br.), 3060 w, 3005 m (Schulter), 2970 s, 2940 s, 2870 s, 2855 m (Schulter), 1645 w, 1470 s, 1462 s, 1450 m, 1390 s, 1362 s, 1340 w, 1325 w, 1295 w, 1230 m, 1220 m, 1210 m, 1175 w, 1168 m, 1132 s, 1115 s, 1092 s, 1065 s, 1018 s, 1005 s (Schulter), 990 w (Schulter), 970 w, 960 m, 911 w, 885 w, 870 m, 860 w, 848 s. - NMR.: 1,06/s, C(7)- $\text{CH}_3$ ; 1,14/s, C(7)- $\text{CH}_3$ ; 1,40/s, C(1)- $\text{CH}_3$ ; 1,2-1,85/m, C(8)- $\text{H}_2 + \text{C}(9)-\text{H}_2 + \text{C}(10)-\text{H}_2$ ; 2,0/br s, C(4)-OH, wird bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  gelöscht; 3,56-3,76/m, C(4)-H; 3,56-3,98/m mit der Struktur eines *AB*-Systems, C(3)- $\text{H}_2$  überlagert vom Signal des C(4)-H; 5,60/d, C(5)-H,  $J = 4$ ,  $J = 1$ .

1,7,7-Trimethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en-4-on (**43**). 60 mg (0,3 mmol) **42** wurden analog zur Vorschrift von *Ratchiffe* [33] mit 200 mg (2 mmol)  $\text{CrO}_3$  oxydiert. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 45 mg (76%) Keton **43** (Sdp.: 82-85°/0,03 Torr). - MS.:  $m/e = 194$  (7,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ), 179 (26), **164** (100), 149 (64), 136 (10), 125 (24), 121 (23), 109 (17), 108 (34), 107 (17), 105 (10), 95 (10), 94 (11), 93 (36), 91 (23), 81 (15), 80 (16), 79 (27), 77 (21), 65 (11), 55 (17), 43 (28), 41 (30). - IR.: 3060 w, 3002 m (Schulter), 2970 s, 2940 s, 2878 s, 2860 m (Schulter), 2840 m, 1715 m, 1685 s, 1610 s, 1472 s, 1465 s (Schulter), 1450 w, 1432 m, 1390 m, 1375 s, 1340 s, 1320 m, 1285 s, 1245 w, 1212 m, 1175 w (Schulter), 1165 m, 1131 s, 1101 s, 1059 m, 1029 m, 1011 w, 990 w, 970 m, 890 w, 875 s, 855 s, 845 s, 710 m, 681 w. - NMR.: 1,16/s, C(7)- $\text{CH}_3$ ; 1,21/s, C(7)- $\text{CH}_3$ ; 1,56/s, C(1)- $\text{CH}_3$ ; 1,3-1,9/m, C(8)- $\text{H}_2 + \text{C}(9)-\text{H}_2 + \text{C}(10)-\text{H}_2$ ; 4,06/*AB*-System, C(3)- $\text{H}_2$ ,  $\delta_A = 4,16$ ,  $\delta_B = 3,93$ ,  $\gamma_4 - \gamma_1 = 44$  Hz,  $\gamma_3 - \gamma_2 = 10$  Hz; 5,80/s, C(5)-H. - UV. (Pentan): 228 (13190).

3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propenal (**28**). Gelbes Öl vom Sdp. 70°/0,3 Torr. - MS.:  $m/e = 178$  (8,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ ), **163** (100), 145 (7), 135 (10), 121 (15), 119 (10), 109 (10), 108 (13), 107 (21), 105 (12), 95 (12), 93 (25), 91 (23), 81 (11), 79 (22), 77 (19), 69 (12), 67 (10), 65 (10), 55 (24), 53 (12), 43 (25), 41 (35). - IR.: 2970 s, 2940 s, 2920 s (Schulter), 2875 s, 2835 m, 2820 m (Schulter), 2730 m, 1690 s, 1611 s, 1460 m, 1440 m, 1390 m, 1380 m, 1360 m, 1305 w, 1290 w, 1272 w, 1235 w, 1210 w, 1178 w, 1125 s, 1045 w, 1030 m, 1006 m, 975 s, 940 w, 910 w, 898 w. - NMR.: 1,14/s, C(6')-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 1,3-1,9/m, C(4')- $\text{H}_2 + \text{C}(5')-\text{H}_2$ ; 1,84/s, C(2')- $\text{CH}_3$ ; 2,04-2,34/m, C(3')- $\text{H}_2$ ; 6,08/d  $\times$  d, C(2)-H,  $J' = 16$ ,  $J'' = 8$ ; 7,14/d, C(3)-H,  $J' = 16$ ; 9,48/d, C(1)-H,  $J = 8$ . - UV. (Pentan): 283 (8550).

Oxydation von *trans*- $\beta$ -Jonol (**29**) [29]. 3 g (15 mmol) **29** wurden während 16 Std. mit 9 g (21 mmol) Blei(IV)-acetat zur Reaktion gebracht. Der Umsatz von **29** betrug 42% (diese Zahl stellt einen optimierten Wert dar; auch bei Zugabe von Blei(IV)-acetat in grossem Überschuss konnte kein höherer Umsatz erzielt werden). Aus dem Rohprodukt erhielt man bei der Chromatographie über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Aceton 25:1) 75 mg **32**, 90 mg **30**, 420 mg eines Acetatgemisches, 300 mg angereichertes **33**, 1,74 g Edukt **29**, sowie 150 mg eines Gemisches hochpolarer Produkte. Das Acetatgemisch wurde erneut über Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Methylenchlorid) und in die Komponenten **34** (240 mg), **35** (120 mg) und **31** (60 mg) aufgetrennt. Die Rechromatographie der Fraktion des Epoxyacetates **33** über Kieselgel (Laufmittelgemisch:  $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$  25:1) ergab 240 mg reines **33**. Für die Produkte erhält man unter Berücksichtigung der Menge an wiedergewonnenem Edukt folgende Verteilung: 6% Dihydrofuran **32**, 7% Spiroäther **30**, 4% Dihydrofuranacetat **31**, 20% Epoxyacetat **33**, 20% Acetat **34**, 9% *trans*- $\beta$ -Jonon (**35**) [25] und 12% eines Gemisches hochpolarer, nicht identifizierter Produkte.

3,10,10-Trimethyl-6-methyliden-1-oxa-spiro[4.5]dec-3-en (**32**). Farbloses Öl vom Sdp. 92°/1 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$  Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 81,14 H 10,58%

MS.:  $m/e = 192$  (77,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 177 (30), 163 (23), 149 (19), 136 (19), 135 (20), 124 (10), 123 (100), 122 (14), 121 (40), 109 (25), 108 (13), 107 (24), 97 (13), 96 (16), 95 (32), 93 (20), 91 (15), 82 (17), 81 (20), 79 (10), 69 (18), 55 (13), 43 (30). - IR.: 3090 w, 2985 s, 2940 s, 2880 s, 2860 s, 1650 m, 1480 m, 1465 m, 1450 m, 1390 s, 1375 m, 1368 m, 1355 m, 1340 w, 1305 w, 1292 w, 1210 w, 1170 w, 1132 m, 1118 m, 1100 s, 1090 s, 1065 m, 1060 m, 1050 s, 1030 w, 1012 m, 990 m, 972 m, 945 w, 921 m, 908 s, 885 m, 870 w, 715 m. - NMR.: 0,82 und 0,84 und 0,86/drei s, C(10)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1,2 und 1,25/zwei d, C(2)- $\text{CH}_3$ ,  $J = 6$ ; 1,2-1,72/m, C(8)- $\text{H}_2 + \text{C}(9)-\text{H}_2$ ; 1,74-2,55/br m, C(7)- $\text{H}_2$ ; 4,56-4,7/m, C(6)=CH<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 6$ ; 4,7-4,96/m, C(2)-H + C(6)=CH,  $w_{1/2} = 10$ ; 5,66 und

5,68/zwei *t*, C(3)-H, *J* = 6; 5,89 und 5,91/zwei *d*, C(4)-H, *J* = 6; strahlt man bei 4,8 ein, so werden die *d* bei 1,2 und 1,25 in *s* übergeführt. Gleichzeitig wird bei 5,67 ein reines *t* und bei 5,90 ein reines *d* ausgebildet.

Aufgrund der Integration über die Methylsignale, liegt ein Gemisch der zwei C(2)-Stereoisomeren von **32** im Verhältnis 1:1 vor. - UV. (Pentan): Endabsorption bis 230.

2,6,10,10-Tetramethyl-7-oxa-spiro[4.5]dec-3,6-dien (**30**). Farbloses Öl vom Sdp. 90°/1 Torr.

$C_{13}H_{20}O$  Ber. C 81,20 H 10,48% Gef. C 81,22 H 10,56%

MS.: *m/e* = 192 (1,  $M^+/C_{13}H_{20}O$ ), 136 (100), 121 (47), 93 (28), 77 (10), 55 (12), 43 (28). - IR.: 3070 w, 3015 w, 2970 s, 2920 s, 2865 s, 2840 s, 1640 w, 1472 m, 1450 s, 1431 m, 1380 m, 1365 m, 1358 m, 1348 s, 1295 w, 1165 w, 1145 w, 1115 s, 1090 s, 1078 s, 1055 s, 1040 m, 1035 m, 1021 m, 1000 m, 980 m, 935 w, 912 m, 905 w, 870 w, 860 w, 711 m. - NMR.: 0,84/*s*, C(10)-CH<sub>3</sub>; 0,92/*s*, C(10)-CH<sub>3</sub>; 1,27/*d*, C(2)-CH<sub>3</sub>, *J* = 6; 1,3-1,8/*m*, C(7)-H<sub>2</sub>; 1,44-1,62/*m*, C(6)-CH<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 4$ ; 1,84-2,14/*br m*, C(8)-H<sub>2</sub>,  $w_{1/2} = 15$ ; 4,7-5,0/*m*, C(2)-H,  $w_{1/2} = 16$ ; 5,2-5,32 und 5,32-5,48/*m*, C(7)-H; 5,49 und 5,51/zwei *d*, C(4)-H, *J* = 6; 5,73 und 5,75/zwei *t*, C(3)-H, *J* = 6; strahlt man bei 4,8 ein, so wird das *d* bei 1,27 in ein *s* übergeführt, und bei 5,54 ein reines *d* sowie bei 5,74 ein reines *d* erhalten.

Es liegt ein Gemisch der zwei C(2)-Stereoisomeren von **30** vor; eine Aussage über ihr Verhältnis kann aus dem NMR.-Spektrum nicht getroffen werden. - UV. (Pentan): Endabsorption bis 230.

6-Acetoxy-2,6,10,10-tetramethyl-7-oxa-spiro[4.5]dec-3-en (**31**). Farblose Kristalle vom Smp. 81°.

$C_{15}H_{24}O_3$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,39 H 9,57%

MS.: *m/e* = 252 (gerade noch sichtbar,  $M^+/C_{15}H_{24}O_3$ ), 237 (1), 208 (4), 177 (17), 166 (10), 151 (6), 135 (2), 123 (1), 95 (2), 91 (2), 81 (1), 79 (2), 77 (2), 69 (3), 67 (2), 55 (4), 44 (100), 43 (85). - IR.: 3060 w, 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2850 m, 1735 s, 1650 w, 1460 m, 1448 m, 1390 s, 1382 s, 1370 s, 1355 w, 1348 w, 1230 s, 1170 s, 1135 s, 1111 s, 1080 m, 1065 s, 1052 s, 1010 s, 991 m, 970 m, 945 s, 935 w, 915 s, 885 w, 870 w, 845 w, 715 w, 670 w. - NMR.: 1,08/*s*, C(10)-CH<sub>3</sub>; 1,1/*d*, C(2)-CH<sub>3</sub>, *J* = 7; 1,15/*s*, C(10)-CH<sub>3</sub>; 1,44/*s*, C(6)-CH<sub>3</sub>; 1,2-1,9/*m*, C(7)-H<sub>2</sub> + C(8)-H<sub>2</sub> + C(9)-H<sub>2</sub>; 2,08/*s*, C(6)-OCOCH<sub>3</sub>; 3,96/zwei *q*, überlagert zu einem 8-Liniensystem, C(2)-H,  $J' = 7$ ,  $J'' = 2$ ; 4,9/zwei *d*, überlagert zu einem 4-Liniensystem, C(3)-H,  $J' = 5$ ,  $J'' = 2$ ; 5,48/*d*, C(4)-H, *J* = 5; strahlt man bei 3,96 ein, so geht das *d* bei 1,1 in ein *s* über, und bei 4,9 wird ein einfaches *d* erhalten; bei Einstrahlung bei 4,9 wird bei 5,48 ein *s* und bei 3,96 ein einfaches *q* ausgebildet; die Einstrahlung bei 5,48 führt zur Bildung eines einfachen *d* bei 4,9.

4-Acetoxy-1,3,7,7-tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (**34**). Farbloses Öl vom Sdp. 105-110°/0,5 Torr.

$C_{15}H_{24}O_3$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,49 H 9,64%

MS.: *m/e* = 208 (6,  $M^+ - 44$ ), 192 (10,  $M^+ - 60$ ), 777 (100), 166 (22), 151 (10), 149 (8), 135 (10), 119 (16), 117 (15), 105 (11), 95 (13), 93 (12), 91 (13), 79 (9), 77 (13), 60 (16), 55 (14), 45 (16), 43 (70). - IR.: 2990 m, 2945 m, 2882 m, 1745 s, 1462 m, 1450 m, 1390 m, 1375 m, 1328 m, 1240 s, 1222 m, 1185 w, 1172 w, 1135 m, 1115 m, 1085 w, 1065 m, 1060 m, 1040 m, 1021 m, 1000 w, 980 w, 970 w, 960 m, 925 m, 880 w. - NMR.: 1,1 und 1,12/zwei *d*, C(3)-CH<sub>3</sub>, *J* = 6; 1,17/*s*, C(7)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; 1,36 + 1,5/*s*, C(1)-CH<sub>3</sub>; 1,21-1,85/*m*, C(8)-H<sub>2</sub> + C(9)-H<sub>2</sub> + C(10)-H<sub>2</sub>; 2,04/*s*, C(4)-OCOCH<sub>3</sub>; 3,12-3,46 und 3,54-3,86/zwei *m*, beide in gleicher Weise zu 8 Linien aufgespalten, C(3)-H; 4,80/*d* × *d*, *J* = 8, *J* = 1 sowie 4,95/*d* × *d*, *J* = 8, *J* = 3, C(4)-H; 5,22-5,36/*m*, C(5)-H; strahlt man bei 5,25 ein, so wird bei 4,76 ein reines *d* ausgebildet; die Einstrahlung bei 3,3 führt das *d* × *d* bei 4,80 in ein singulettoides *m* über, wogegen das *d* × *d* bei 4,95 unverändert bleibt; bei Einstrahlung bei 4,95 wird das *m* bei 5,22-5,36 stark vereinfacht und wird singulettoid. Die Integration über die Signale von C(3)-H, C(1)-CH<sub>3</sub> und C(4)-H führt zu Integralhöhen, die jeweils im Verhältnis 1:1 in bezug auf die separierten Signale der entsprechenden Protonen stehen. Man darf daher annehmen, dass ein 1:1-Gemisch der Diastereoisomeren von **34** vorliegt.

4-Acetoxy-2,3-epoxy-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan (**33**). Farbloses Öl vom Sdp. 85°/0,05 Torr.

$C_{15}H_{24}O_3$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,30 H 9,74%

MS.: *m/e* = 252 (gerade noch sichtbar,  $M^+/C_{15}H_{24}O_3$ ), 192 (21), 177 (29), 166 (21), 165 (13), 159 (16), 151 (13), 149 (45), 133 (12), 121 (41), 119 (14), 107 (44), 105 (17), 95 (21), 93 (38), 91 (26),

81 (12), 79 (16), 77 (17), 69 (35), 67 (11), 60 (15), 55 (21), 45 (19), 43 (100), 41 (31). – IR.: 2970 s, 2940 s, 2880 s, 2840 m, 1745 s, 1650 w, 1475 m, 1460 m, 1435 m, 1380 s (Schulter), 1370 s, 1340 w, 1235 s, 1180 w, 1150 w, 1115 w, 1085 m, 1075 m, 1050 m (Schulter), 1030 s, 970 s, 950 m, 930 w, 895 w, 885 w, 868 m, 725 w. – NMR.: 1,02/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,06/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,27/d, C(1)–H<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 1,84/s, C(2')–CH<sub>3</sub>; 1,1–2,1/m, C(3')–H<sub>2</sub> + C(4')–H<sub>2</sub> + C(5')–H<sub>2</sub>; 2,04/s, C(4)–OCOCH<sub>3</sub>; 2,66–3,14/m, C(3)–H + C(2)–H; 5,25/d,  $J' = 6$ , sowie 5,47/d,  $J' = 8$ , C(4)–H; strahlt man bei 2,76 ein, so erhält man bei 1,27 aus dem  $d$  ein  $s$  wie auch bei 5,25 aus dem  $d$  ein  $s$ ; die Einstrahlung bei 5,25 vereinfacht das  $m$  bei 2,76 stark. Aus der Integration über die Signale von C(4)–H darf man schliessen, dass ein Gemisch der zwei C(4)-Stereoisomeren von **33** im Verhältnis 1:3 vorliegt.

*3,4-Dihydroxy-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan (40)*. 202 mg (0,8 mmol) des Stereoisomerengemisches des Epoxyacetates **33** wurden in 10 ml abs. Äther aufgenommen, und die Lösung zur Vorlage von 80 mg (2,1 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 30 ml abs. Äther getropft. Unter starkem Rühren kochte man das Reaktionsgut über Nacht unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen trug man vorsichtig 10 ml einer ges. wässrigen Ammoniumsulfatlösung ein und arbeitete das Gemisch wie üblich auf. Als Rohprodukt fiel ein farbloses Öl an, das säulenchromatographisch über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Aceton 3:1) gereinigt wurde. Man erhielt 128 mg (75%) des farblosen öligen Alkohols **40**, der in der Kälte zu Kristallen vom Smp. 72–74° erstarrte. – MS.:  $m/e = 212$  (noch sichtbar,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ), 154 (9), 153 (53), 123 (8), 109 (22), 107 (9), 95 (15), 93 (9), 81 (7), 69 (12), 57 (9), 55 (8), 43 (10), 41 (13), 73 (100). – IR.: 3630 w, 3420 m (br.), 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2830 m, 1645 w, 1465 m, 1435 m, 1400 m, 1380 m (Schulter), 1368 m, 1338 w, 1295 m, 1270 m (Schulter), 1240 w, 1210 w, 1170 w, 1105 m, 1070 m, 1030 m, 1000 w, 965 m, 955 m, 895 w, 878 w. – NMR.: 0,85–1,1/m, überlagert von s, C(1)–H<sub>3</sub> + C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,12/s, C(6')–CH<sub>3</sub>; 1,2–2,1/m, C(2)–H<sub>2</sub> + C(3')–H<sub>2</sub> + C(4')–H<sub>2</sub> + C(5')–H<sub>2</sub>; 1,78/s, C(2')–CH<sub>3</sub>; 2,16–2,95/br  $m$ , C(3)–OH + C(4)–OH, wird bei Zugabe von D<sub>2</sub>O gelöscht; 3,68–4,05/m, C(3)–H + C(4)–H.

*Oxydation des Diols 40 mit Perjodsäure*. 1 g HJO<sub>4</sub> wurde in 20 ml abs. Äther gegeben, und das Gemisch 1 Std. lang bei Raumtemp. gerührt. Man dekantierte die klare Lösung der Perjodsäure von nicht gelöstem Material ab und tropfte die Lösung unter Rühren solange zu der Vorlage von 85 mg (0,4 mmol) des Diols **40** in 5 ml abs. Äther, bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Das Reaktionsgut wurde weitere 15 Min. lang gerührt, dann mit 50 ml Äther verdünnt, mit ges. wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und schliesslich wie üblich aufgearbeitet. Als Rohprodukt fiel ein gelbbraunes Öl an, das bei der Kugelrohrdestillation (90°/1 Torr) 65 mg eines Aldehyds ergab. Man verglich seine IR.- und NMR.-Spektren mit denjenigen von  $\beta$ -Cyclocitral (**41**) und stellte Identität fest. Die Auswaage an **41** betrug 65 mg (Ausbeute: 82%).

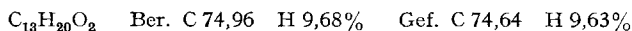
*4-Hydroxy-1,3,7,7-tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en (44)*. 75 mg (0,3 mmol) des Stereoisomerengemisches von **34** wurden in 10 ml abs. Äther aufgenommen, und die Lösung zu der Vorlage von 40 mg (1 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml abs. Äther getropft. Unter starkem Rühren kochte man das Reaktionsgut über Nacht unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen trug man vorsichtig 10 ml einer ges. wässrigen Ammoniumsulfatlösung ein und arbeitete das Gemisch wie üblich auf. Als Rohprodukt fiel in angereicherter Form der Alkohol **44** als farbloses Öl an, das durch Chromatographie über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Äther 3:1) gereinigt wurde. Die Auswaage an reinem **44** betrug 36 mg (Ausbeute: 58%). Farbloses Öl vom Sdp. 110°/1 Torr. – MS.:  $m/e = 210$  (gerade noch sichtbar,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ), 195 (2), 177 (3), 167 (10), 166 (77), 152 (12), 151 (100), 133 (9), 123 (12), 110 (20), 109 (12), 107 (12), 95 (27), 93 (13), 91 (11), 81 (20), 79 (10), 77 (10), 69 (12), 67 (11), 57 (13), 55 (22), 53 (12), 44 (10), 43 (55). – IR.: 3630 w, 3600 w, 3460 w (br.), 3040 w (Schulter), 3010 m, 2970 s, 2930 s, 2870 s, 1650 w, 1465 m, 1450 m, 1385 s, 1370 s, 1325 m, 1292 m, 1255 w, 1220 w, 1200 m, 1180 m, 1160 m, 1108 s, 1075 s, 1060 s, 1040 m, 1015 w, 992 m, 980 w, 965 m, 940 w, 902 m, 885 w, 860 w. – NMR.: 1,16/s, C(7)–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1,2/d, C(3)–CH<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 1,32/s, C(1)–CH<sub>3</sub>; 1,2–1,8/m, C(8)–H<sub>2</sub> + C(9)–H<sub>2</sub> + C(10)–H<sub>2</sub>; 2,37/s, C(4)–OH, wird bei Zugabe von D<sub>2</sub>O gelöscht; 2,9–3,2/m mit Oktettstruktur, C(3)–H; 3,6/d, leicht aufgespalten zu 4 Linien C(4)–H,  $J' = 8$ ,  $J'' = 0,5$ ; 5,43/s, leicht aufgespalten zu 2 Linien, C(5)–H,  $J = 0,5$ .

Der NMR.-Analyse zufolge liegt ein Gemisch der C(4)-Stereoisomeren von **44** vor.

*1,3,7,7-Tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-5-en-4-on (45)*. Zur Lösung von 1 ml abs. Pyridin und 10 ml Methylenchlorid (frisch chromatographiert über basisches Aluminiumoxid) wurden unter starkem Rühren 0,34 g Chromtrioxid gegeben. Nach wenigen Min. tropfte man zu der rot-



braunen Suspension rasch eine Lösung von 145 mg (0,5 mmol) des Alkohols **44** in 2 ml Methylenchlorid. Es bildete sich gleich ein schwarzer Bodenkörper. Man rührte das Reaktionsgut 1 Std. lang bei Raumtemp., verdünnte mit 30 ml Äther und filtrierte das Gemisch über Celit. Nach dem üblichen Aufarbeiten wurde das Rohprodukt, ein hellbraunes Öl, durch Chromatographie über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Äther 10:1) gereinigt. Die Hauptfraktion wurde der Destillation unterworfen. Bei 80°/0,1 Torr destillierte das Keton **45** als farbloses Öl über und ergab bei der Auswaage 102 mg (Ausbeute: 71%).



MS.:  $m/e = 208$  (2,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ), 165 (12), 164 (100), 150 (8), 149 (77), 121 (16), 109 (13), 108 (31), 107 (13), 93 (26), 91 (13), 80 (11), 79 (16), 77 (12), 55 (12), 43 (22), 41 (21). – IR.: 3060 w, 3020 w (Schulter), 2990 m (Schulter), 2970 s, 2940 s, 2870 m, 1695 s (Schulter), 1685 s, 1618 m, 1465 m, 1450 m, 1391 w, 1375 s, 1345 w, 1325 w, 1315 w, 1295 w, 1270 m, 1230 m, 1190 w, 1160 w, 1135 s, 1118 m, 1080 w, 1065 w, 1049 m, 1012 w, 990 w, 975 w, 962 w, 940 w, 900 w, 890 w, 875 m, 860 w, 848 m. – NMR.: 1,24/s, C(7)–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 1,34/d, C(3)–CH<sub>3</sub>,  $J = 7$ ; 1,56/s, C(1)–CH<sub>3</sub>; 1,2–1,85/m, C(8)–H<sub>2</sub> + C(9)–H<sub>2</sub> + C(10)–H<sub>2</sub>; 4,13/q, C(3)–H,  $J = 7$ ; 5,74/s, C(5)–H.

Der NMR.-Analyse zufolge liegt bei **45** eine sterisch einheitliche Verbindung vor. UV. (Pentan): 228 (13440)<sup>10</sup>.

Oxydation von *cis*- $\beta$ -Jonol (**36**) mit Blei(IV)-acetat. 4 g (20 mmol) *cis*- $\beta$ -Jonol (**36**) [26] wurden bei einem Umsatz von 92% mit 16 g (36 mmol) Blei(IV)-acetat während 16 Std. zur Reaktion gebracht. Als Rohprodukt fiel ein rotbraunes Öl an, das über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Hexan/Äther 25:1) chromatographiert wurde. Hierbei erhielt man folgende Fraktionen: 320 mg Spiroverbindung **32**, 1,2 g Dihydrofuran **30**, 430 mg eines Acetatgemisches, 1 g Acetat **34**, 160 mg angereichertes Acetat **37**, 320 mg Edukt **36** sowie 440 mg eines Gemisches stark polarer Produkte, das nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Die Mischfraktion der Acetate wurde erneut über Kieselgel (Laufmittelgemisch: Aceton/Hexan 1:40) chromatographiert und ergab 145 mg reines Acetat **31**. Die nochmalige Säulenchromatographie des angereicherten **37** über Kieselgel (Laufmittel: Methylenchlorid) führte zu 148 mg reinem **37**. Die verbliebenen Mischfraktionen wurden NMR.-spektroskopisch untersucht. Das bei der Oxydation von *trans*- $\beta$ -Jonol (**29**) gebildete Epoxyacetat **33** konnte hier nicht nachgewiesen werden. Unter Berücksichtigung der Menge an zurückgewonnenem Edukt **36** ergibt sich für die Oxydation von *cis*- $\beta$ -Jonol (**36**) folgende Produktverteilung: 9% Spiroverbindung **32**, 32% Dihydrofuran **30**, 4% Acetat **31**, 27% Acetat **34**, 4% Acetat **37** und 11% Gemisch der nicht identifizierten hochpolaren Produkte. Wie im Falle des *trans*- $\beta$ -Jonols (**29**) lagen auch hier die Dihydrofuran- wie auch die Acetatprodukte als Gemische von Diastereoisomeren vor (vgl. z. B. hierunter, NMR.-Daten von **37**).

6-Acetoxy-1,3,7,7-tetraethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-4-en (**37**). Farbloses Öl vom Sdp. 100–105°/0,7 Torr.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$  Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,56 H 9,59%

MS.:  $m/e = 252$  (gerade noch sichtbar,  $M^+/\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$ ), 210 (4), 150 (6), 149 (42), 127 (13), 126 (75), 125 (29), 123 (23), 121 (11), 111 (11), 109 (42), 107 (13), 93 (16), 83 (21), 81 (9), 71 (17), 70 (13), 69 (30), 55 (15), 43 (100), 41 (22). – IR.: 3090 w, 3065 w, 3005 m, 2985 s, 2965 s, 2935 s, 2870 m, 2850 m, 1740 s, 1650 w, 1480 m, 1460 m, 1445 m, 1390 m, 1370 s, 1355 m, 1308 w, 1245 s, 1220 m, 1170 s, 1130 m, 1085 s, 1065 s, 1052 m, 1030 m, 1020 m, 1008 m, 998 m, 980 w, 970 w, 945 m, 932 w, 928 w, 905 m, 895 w, 878 m, 865 w, 852 w. – NMR.: 0,84/s, C(7)–CH<sub>3</sub>; 1,10/s, C(7)–CH<sub>3</sub>; 1,07 und 1,26/zwei d, C(3)–CH<sub>3</sub>,  $J = 6$ ; 1,37 und 1,38/zwei s, C(1)–CH<sub>3</sub>; 1,94 und 1,95/zwei s, C(6)–OCOCH<sub>3</sub>; 1,2–1,8 und 2,5–2,8/m, C(8)–H<sub>2</sub> + C(9)–H<sub>2</sub> + C(10)–H<sub>2</sub>; 4,84/br. q, C(3)–H; 5,7–5,9/m, C(4)–H + C(5)–H,  $w_{1/2} = 4$ ; die Tatsache, dass die für C(1)–CH<sub>3</sub>, C(3)–CH<sub>3</sub> und C(6)–OCOCH<sub>3</sub> typischen Protonensignale zweifach auftreten, deutet daraufhin, dass bei **37** ein Gemisch von Stereoisomeren vorliegt. Aus dem Verhältnis der Integrationshöhen über den  $\delta$ -Signalen von C(3)–CH<sub>3</sub> kann man für die beiden C(3)-Stereoisomere, ein Verhältnis von 2:3 ableiten. Eine analoge Abschätzung für die Signale von C(1)–CH<sub>3</sub> und C(6)–OCOCH<sub>3</sub> ist nicht möglich, da die Protonensignale zu wenig separiert sind und keine Differenzierung in der Integration zulassen.

<sup>10</sup>) Die Lage des UV.-Absorptionsmaximums stimmt mit derjenigen analoger Verbindungen überein [35].

6-Hydroxy-1,3,7,7-tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]dec-4-en (**49**). 96 mg (0,39 mmol) von **37** wurden in 10 ml abs. Äther gelöst und mit 40 mg (1 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml abs. Äther versetzt. Man kochte das Reaktionsgut eine Std. unter Rückfluss, trug nach dem Abkühlen vorsichtig 5 ml einer ges. wässrigen Ammoniumsulfatlösung ein und arbeitete das Gemisch auf. Hierbei fielen 69,6 mg (80%) des Alkohols **49** an. Seine analytischen Daten stimmten völlig mit denen der in der Arbeit von *v. Wartburg & Wolf* [22] irrtümlicherweise als *cis*- $\beta$ -Jonol-epoxid bezeichneten Verbindung überein.

*Hydrierung von 37*. 202 mg (0,8 mmol) des Stereoisomerenmischens von **37** wurden in 20 ml Äthanol gelöst und mit 30 mg 10proz. Pd/C versetzt. Man rührte das Reaktionsgut 2 Std. lang unter Wasserstoffatmosphäre. Hierauf wurde die Reaktionslösung über Celit abgetrennt und eingeeengt. Als Rohprodukt fiel ein farbloses Öl an, das chromatographisch über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Aceton 40:1) gereinigt wurde. Man erhielt als Hauptfraktion 173 mg eines Acetates (Ausbeute: 85%), das der NMR.-Analyse zufolge sich als ein Gemisch von Stereoisomeren erwies und in der Zusammensetzung annähernd identisch mit dem Acetat **46** war, das man bei der Oxydation von Dihydro- $\beta$ -jonol (**47**) mit Blei(IV)-acetat erhalten hatte [30].

6-Hydroxy-1,3,7,7-tetramethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]decan (**48**) [23]. 105 mg (0,5 mmol) des Stereoisomerenmischens von **46** wurden in 10 ml abs. Äther aufgenommen, und die Lösung zur Vorlage von 40 mg (1 mmol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ml abs. Äther getropft. Unter Rühren kochte man das Reaktionsgut über Nacht unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen trug man vorsichtig 5 ml einer ges. wässrigen Ammoniumsulfatlösung ein und arbeitete das Gemisch wie üblich auf. Als Rohprodukt fiel ein farbloses Öl an, das chromatographisch über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Hexan/Aceton 6:1) gereinigt wurde. Die Hauptfraktion ergab bei der Destillation bei 105°/1,5 Torr 69 mg reines **48** (Ausbeute: 68%). – MS.:  $m/e = 212$  (2,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ), 197 (5), 170 (11), 127 (12), 126 (55), 111 (14), 109 (18), 86 (45), 85 (100), 73 (38), 69 (20), 55 (15), 44 (17), 43 (54). – IR.: 3618 m, 3500 w (br.), 2970 s, 2940 s, 2870 s, 1485 s, 1465 m, 1385 s, 1372 s, 1365 m, 1340 w, 1300 w, 1210 m, 1200 m, 1182 m, 1145 m, 1095 s, 1085 s, 1040 m, 1010 s, 990 s, 940 m, 925 m, 918 m, 906 m, 885 w, 875 w, 855 w. – NMR.: 0,84/s, C(7)– $\text{CH}_3$ ; 1,12/s,  $\text{CH}_3$ ; 1,14/s,  $\text{CH}_3$ ; 1,18/d, C(3)– $\text{CH}_3$ ,  $J = 6$ ; 1,0–2,2/m, C(4)– $\text{H}_2$  + C(5)– $\text{H}_2$  + C(8)– $\text{H}_2$  + C(9)– $\text{H}_2$  + C(10)– $\text{H}_2$ ; 3,76–4,22/m, C(3)–H; bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  nimmt das Integral über die Protonensignale bei 1,2 um eine ganze Einheit ab: Nachweis von C(6)–OH. Der Alkohol **48** verhält sich NMR.-spektroskopisch wie eine sterisch einheitliche Verbindung.

*Oxydation von  $\alpha$ -Jonol (38) mit Blei(IV)-acetat*. 12 g (60 mmol)  $\alpha$ -Jonol (**38**) [28] wurden während 16 Std. mit 48 g (108 mmol) Blei(IV)-acetat zu 72% umgesetzt. Als Rohprodukt fielen 13,5 g eines braunen Öls an, das der Chromatographie über Kieselgel (Stufensäule; Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 1:1) unterworfen wurde. Man erhielt hierbei folgende Fraktionen: 1,72 g (14%) Spiroverbindung **30**, 3,13 g (26%) bekanntes  $\alpha$ -Jonon (**39**) [25] und 3,37 g (28%) Edukt **38**. Unter Berücksichtigung der Menge an zurückgewonnenem Edukt **38** ergibt sich für das isolierte Reaktionsgut folgende Produktverteilung: 35% Äther **30** und 65%  $\alpha$ -Jonon (**39**). Für das Protonensignal von C(9)–H werden im NMR.-Spektrum von **30** zwei separierte *m* beobachtet. Aus dem Verhältnis der Integralhöhen über diese Signale darf man schliessen, dass ein Gemisch der Diastereoisomeren von **30** im Verhältnis 8:5 vorliegt.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren in unserer Instrumentenabteilung (Leitung für  $^1\text{H}$ -NMR.-Service: Prof. *J. F. M. Oth*) danken wir Fräulein *B. Brandenburg* und Fräulein *I. Buhrow*, für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren Herrn Dr. *E. Pretsch*. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Herrn PD Dr. *J. Seibl*.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Hauser, J. Kalvoda, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* **47**, 1961 (1964).
- [2] *J. Ehrenfreund & H. R. Wolf*, *Chimia* **28**, 23 (1974).
- [3] *M. L. Mihailović & R. E. Partch*, in «Selective Organic Transformations», Vol. 2, S. 97 ff., Herausgeber: *B. S. Thyagarajan*, Wiley-Interscience, New York, London 1972.
- [4] *R. Criegee*, in «Oxidation in Organic Chemistry», Teil A, S. 277 ff., Herausgeber: *K. B. Wiberg*, Academic Press, New York, London 1965.

- [5] *M. L. Mihailović & Ž. Čeković*, *Synthesis* 1970, 209.  
 [6] *M. L. Mihailović, Ž. Čeković, J. Stanković, N. Pavlović, S. Konstantinović & S. Djokić-Mazinjanin*, *Helv.* 56, 3058 (1973).  
 [7] *S. Moon & J. M. Lodge*, *J. org. Chemistry* 29, 3453 (1964).  
 [8] *R. M. Moriarty & K. Kapadia*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1165.  
 [9] *R. E. Partch, T. Jecks, J. Maroski*, Organic Division, American Chemical Society, Great Lakes Regional Meeting, Chicago 1966.  
 [10] *S. Moon & L. Haynes*, *J. org. Chemistry* 31, 3067 (1966).  
 [11] *R. Kuhn & M. Hoffer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 67, 357 (1934).  
 [12] *M. Mousseron-Canet, J. C. Mani & J. L. Olivé*, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. C* 262, 1725 (1966).  
 [13] *E. Hunt & B. Lythgoe*, *J. chem. Soc. chem. Commun.* 1972, 757.  
 [14] *J. Alkonyi*, *Chem. Ber.* 96, 1873 (1963).  
 [15] *C. L. Stevens & A. J. Weinheimer*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4072 (1958).  
 [16] *B. Willhalm, U. Steiner & H. Schinz*, *Helv.* 41, 1359 (1958).  
 [17] *H. B. Henbest & G. Woods*, *J. chem. Soc.* 1952, 1150.  
 [18] *E. Demole, P. Enggist, U. Säuberli, M. Stoll & E. Kováts*, *Helv.* 53, 541 (1970).  
 [19] *K. H. Schulte-Elte, B. L. Müller & G. Ohloff*, *Helv.* 56, 310 (1973).  
 [20] *H. Sobotka & J. D. Chanley*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 4136 (1949).  
 [21] *K. Nakanishi*, in «Infrared Absorption Spectroscopy», S. 24, *Holden-Day, Inc.*, San Francisco 1962.  
 [22] *B. R. v. Wartburg & H. R. Wolf*, *Helv.* 57, 916 (1974).  
 [23] *P. de Tribolet*, Dissertation Nr. 2427, ETH Zürich 1955.  
 [24] *M. Mousseron-Canet, M. Mousseron & P. Legendre*, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 50.  
 [25] *M. Mousseron-Canet & J. C. Mani*, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 3285.  
 [26] *V. Ramamurthy, Y. Butt, C. Yang, P. Yang & R. S. H. Liu*, *J. org. Chemistry* 38, 1247 (1973).  
 [27] *R. Crigee*, in «Neuere Methoden der präp. org. Chemie», Berlin, Verlag Chemie, 1943, S. 21ff.  
 [28] *G. Uhde & G. Ohloff*, *Helv.* 55, 2621 (1972).  
 [29] *G. Ohloff, V. Rautenstrauch & K. H. Schulte-Elte*, *Helv.* 56, 1503 (1973).  
 [30] *M. P. Zink, J. Ehrenfreund & H. R. Wolf*, *Helv.* 57, 1116 (1974).  
 [31] *J. M. Surzur & M. P. Bertrand*, *Bull. Soc. chim. France* 1973, 1862.  
 [32] *R. M. Moriarty*, s. [3], S. 183ff.  
 [33] *R. Ratcliffe & R. Rodehorst*, *J. org. Chemistry* 35, 4000 (1970).  
 [34] *E. P. Kohler & N. K. Richtmyer*, *J. Amer. chem. Soc.* 52, 2038 (1930).  
 [35] *O. Achmatowicz, P. Bukowski, B. Szechner, Z. Zwierzchowska & A. Zamojski*, *Tetrahedron* 27, 1973 (1971).  
 [36] *M. M. Galbraith & D. H. S. Horn*, *J. chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 113.  
 [37] *C. Kruk, T. J. de Boer, H. G. Haring, R. Ter Heide & H. Boelens*, *Recueil* 87, 841 (1968).  
 [38] IUPAC, *Nomenclature of Org. Chemistry* (1957), London, *Butterworth* 1958.

## 122. Oxydation ausgewählter $\delta, \varepsilon$ - und $\varepsilon, \xi$ -ungesättigter Alkohole mit Blei(IV)-acetat<sup>1)</sup>

von **Markus Peter Zink, Josef Ehrenfreund** und **Hans Richard Wolf**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eid. Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(2. IV. 74)

*Summary.* The lead tetraacetate (LTA) oxidation of dihydro- $\gamma$ -jonol (**2**) gives the new bicyclic ether **4** in high yield. On the other hand, LTA oxidation of the alcohols **8**, **14**, **20**, results in the formation of complex mixtures of oxidation products, from which the spiro compounds **10**, **16**, **22**, the bicyclic ethers **11**, **12**, **17**, **18**, **23**, and the carbonyl compounds **13**, **19** have been isolated.

<sup>1)</sup> 12. Mitt. in der Reihe «Oxydationen einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat», 11. Mitt.: [1].