

- [14] O. Billeter, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 3213 (1903).
 [15] A. J. Hill & W. M. Degnan, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1595 (1940).
 [16] A. Takamizawa, Y. Hamashima, S. Hayashi & R. Kido, J. pharm. Soc. Japan **83**, 745 (1963).
 [17] B. D. Wilson & D. M. Burness, J. org. Chemistry **31**, 1565 (1966).
 [18] C. H. Eugster, L. Leichner & E. Jenny, Helv. **46**, 543 (1963). H. Dahn & H. Hautk, Helv. **47**, 1424 (1964).
 [19] L. Claisen, Ber. deutsch. chem. Ges. **36**, 3664 (1903); T. V. Protopenova & A. P. Sholdinov, Ž. obšč. Chim. **27**, 1276 (1957); Chem. Abstr. **52**, 3812c (1958). Brit. Pat. 806 235 (1958). Ital. Pat. 565 882 (1957) [Chem. Abstr. **53**, 15096i (1959)].
 [20] E. Kühle, B. Anders & G. Zumack, Angew. Chem. **79**, 663 (1967).
 [21] G. W. Kirsten & G. B. L. Smith, J. Amer. chem. Soc. **58**, 800 (1936).

87. Über vinyloge *English-Zimmerman*-Spaltungen in der Jononreihe

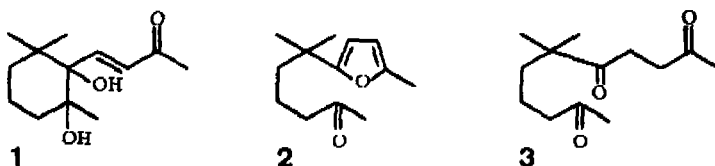
von Werner Skorianetz und Günther Ohloff

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

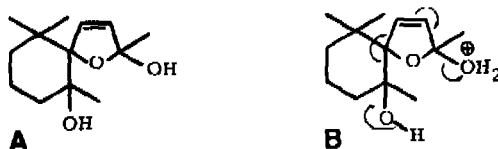
(27. II. 75)

Summary. Two pent-2-en-1,5-diols are shown to undergo facile vinylogous *English-Zimmerman* fragmentation.

Vor kurzem berichteten wir über die säurekatalysierte Umwandlung des *trans*-5,6-Dihydroxy- β -jonons **1** in die Ketone **2** und **3** [1].



Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs wurde die vinyloge Variante der *English-Zimmerman*-Spaltung herangezogen und als erster Schritt die Bildung von **A** als Zwischenprodukt angenommen¹⁾. Protonierung zu **B** und anschliessende Fragmenten-

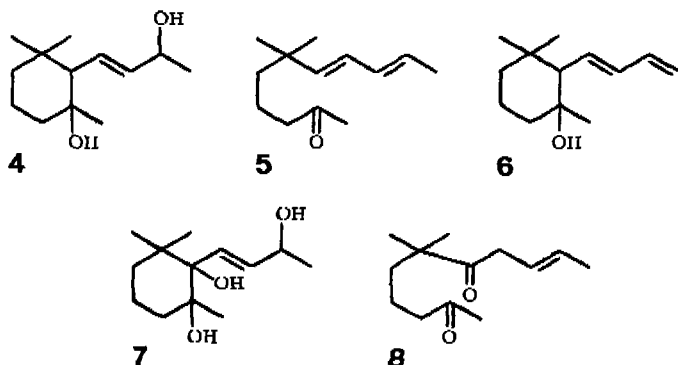


terierung im Sinne der Pfeile führt zu **2**, das teilweise zu Triketon **3** hydrolysiert wird. Ein Beweis für diese mechanistische Annahme stand jedoch bisher aus.

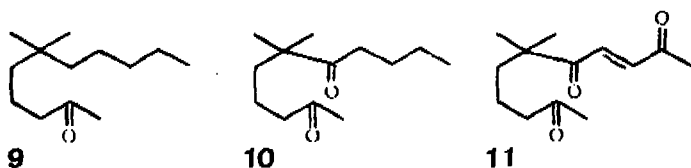
In der vorliegenden Mitteilung wird an zwei geeigneten Modellverbindungen diese neuartige, vinyloge Fragmentierungsreaktion demonstriert und gleichzeitig auf ihre präparative Bedeutung hingewiesen. Lässt man nämlich auf 5-Hydroxy-5,6-

¹⁾ Ein **A** entsprechendes Zwischenprodukt wurde ebenfalls bei dem Perjodsäure-Abbau eines Benzoldioxids zu einem Furanderivat postuliert [2].

dihydro- β -jonol (**4**) in Methylenchlorid *p*-Toluolsulfonsäure bei Raumtemperatur einwirken, so erhält man in über 90proz. Ausbeute das Fragmentierungsprodukt **5**. Als Nebenprodukt wurde der Alkohol **6** (<5%) isoliert. Unter gleichen Bedingungen liefert Triol **7** in über 80proz. Ausbeute das Diketon **8**. Die Reaktionsprodukte **5**, **6** und **8** wurden anhand ihrer spektroskopischen und chemischen Eigenschaften identi-



fiziert. Verbindung **5** zeigt im IR.-Spektrum eine Carbonylbande bei 1715 cm^{-1} , sowie Absorptionen des konjugierten Doppelbindungssystems bei 1628 und 986 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint ein vier Protonen entsprechendes Multipllett um $5,7\text{ ppm}$. Strahlt man bei dieser Frequenz ein, so vereinfacht sich das Dublett ($\delta = 1,76\text{ ppm}$, $J = 6\text{ Hz}$, 3 Protonen) der Methylgruppe an der Doppelbindung zu einem Singulett. Unter Aufnahme von zwei Mol-Äquiv. Wasserstoff geht **5** in das gesättigte Keton **9** über, dessen Struktur mit seinen spektroskopischen Daten im Einklang steht. Im IR.-Spektrum der Verbindung **8** findet sich nur eine Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} . Unter den Reaktionsbedingungen findet demnach keine Isomerisierung



zu einem α,β -ungesättigten Keton statt. Zwei Singulette bei $212,5$ und $207,1\text{ ppm}$ und zwei Dublette bei $127,8$ und $123,3\text{ ppm}$ im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigen zwei Carbonylgruppen sowie eine Doppelbindung an. Verbindung **6** geht unter Aufnahme von einem Mol-Äquiv. Wasserstoff in das gesättigte Diketon **10** über.

Die aus **1**, **4** und **7** erhaltenen Fragmentierungsprodukte **3**, **5** und **8** erinnern an das durch oxydative Spaltung der 1,2-Diolgruppierung in **1** erhaltene Triketon **11** [1]²⁾. Je nach Wahl des Edukts sowie der Reaktionsbedingungen lassen sich so, unter milden Bedingungen, gezielt Verbindungen vom gleichen Typ jedoch verschiedener Oxydationsstufen herstellen.

²⁾ Über oxydative Spaltungen von 1,2-Glykolen vgl. [3]. Über weitere Beispiele der Oxydation von 1,2-Diolen in der Jononreihe vgl. [4].

Experimenteller Teil

Allgemeines. · Siehe [5].

Beschreibung der Versuche. – 4-(2-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-but-3-en-2-ol (**4**). Eine Lösung von 18,5 g (0,089 mol) α -Jonon-4,5-epoxid [6] in 80 ml abs. Äther wurde so zu einer Mischung von 9 g (0,237 mol) LiAlH_4 und 150 ml abs. Äther getropft, dass der Äther mässig siedete. Man liess über Nacht ausreagieren, dann wurde mit der berechneten Menge Eis (8,5 g) versetzt und filtriert. Nach Neutralisieren (ges. NaCl-Lösung), Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen des Filtrates erhielt man 17,0 g (91%) weisse Kristalle, die aus Petroläther (30–50°) umkristallisiert wurden. Smp. 76°. Nach DC. (CH/E 5:5) lag ein Gemisch zweier Isomere vor, das aber nicht aufgetrennt wurde.

4-(1,2-Dihydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-but-3-en-2-ol (**7**). Zu einer auf –25° abgekühlten Lösung von 2,26 g (0,01 mol) 4-(1,2-Dihydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-but-3-en-2-ol [6] in 120 ml abs. Äther wurden portionsweise 220 mg (0,0058 mol) LiAlH_4 gegeben. Die Reduktion war nach 1 Std. beendet. Zur Aufarbeitung wurde mit 400 mg Wasser versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde mit ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieben 1,70 g (75%) weisse Kristalle. Nach DC. lag ein Diastereomergemisch vor, das durch Säulenchromatographie (CH/E 5:5) aufgetrennt wurde. Das zuerst eluierte Isomer kristallisierte nach einiger Zeit durch (Smp. 86–87°), das zweite Isomer war sofort kristallin (Smp. 112°).

6,6-Dimethylundecan-7,9-dien-2-on (**5**). 4,0 g (0,0189 mol) **4** in 400 ml Methylchlorid wurden mit 400 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bei RT. (ca. 20°) während 18 Std. unter Stickstoff gerührt. Die Lösung wurde dabei trüb. Anschliessend wurde zunächst mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde die organische Phase eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert (Sdp. 100°/0,6 Torr). Ausbeute: 3,6 g (98%) **5** war nach GC. (190°) zu 5% mit dem Alkohol **6** verunreinigt. Die Verbindungen **5** und **6** wurden durch präp. GC. getrennt (2 m Säule, Silicon, 10%, 190°).

6,6-Dimethylundecan-2-on (**9**). 1,023 g (0,00527 mol) **5** wurden in 50 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 200 mg 10proz. Pd/C hydriert. Es wurden 240 ml (95%) Wasserstoff aufgenommen. Nach Filtrieren und Eindampfen wurde im Kugelrohr bei 110°/0,5 Torr destilliert. Ausbeute: 990 mg (92%) **9**.

6,6-Dimethylundecan-9-en-2,7-dion (**8**). 2,5 g (0,011 mol) **7** wurden in 150 ml Methylchlorid gelöst, mit 100 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und bei RT. (ca. 25°) geführt. Die Lösung wurde nach kurzer Zeit trübe. Nach 26 Std. war in der nun wieder klaren Lösung im DC. kein **7** mehr nachweisbar. Man fügte je zwei Spatelspitzen wasserfreies Na_2CO_3 und wasserfreies Na_2SO_4 hinzu und rührte 3 Std. weiter. Danach wurde filtriert und eingedampft. 2,3 g (92%) farbloses Öl. Durch Säulenchromatographie (Cyclohexan/Essigester 6:4 v/v) erhielt man 1,84 g (80%) reines **8**. Sdp. 120° (0,05 Torr, Kugelrohr). Nebenprodukte wurden nicht untersucht.

6,6-Dimethylundecan-2,7-dion (**10**). 0,962 g (0,00458 mol) **8** wurden in 25 ml Äthanol gelöst und in Gegenwart von 200 mg 10proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 107 ml (97%) Wasserstoff blieb die Reaktion stehen. Es wurde filtriert, eingedampft und im Kugelrohr destilliert (Sdp. 105°/0,1 Torr). Ausbeute: 920 mg (96%) **10** als farbloses Öl.

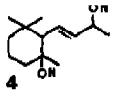
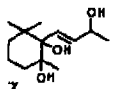
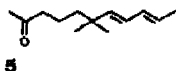
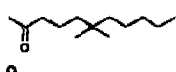
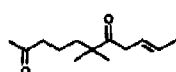
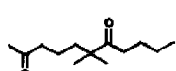
Physikalische und spektroskopische Daten. – (Allgemeines siehe [5].) 4-(2-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-but-3-en-2-ol (**4**, Isomergemisch). – IR. (80°): 3400 s, 2900 s, 1662 w, 1450 s, 1365 s, 1300 s, 1242 s, 1205 s, 1167 s, 1130 s, 1055 s, 993 m, 973 s, 928 s, 910 m, 883 w, 865/855 Dublett m, 830 w, 772 m. – ^1H -NMR. (60 MHz): 5,6/m/2 H: CH=CH; 4,3/m, br./1 H: H–C(OH)CH₂; ~ 3,5/s, br./1 H, verschwindet bei Zusatz von D₂O: OH; 2,25/m, br./1 H: HC–C=; breiter Signalhaufen bei 2,0–1,0, darunter bei 1,29/d (~7) und bei 1,02/s, br. zusammen ~15 H: HC–CH₃, HO–C–CH₃, C–CH₃ sowie CH₂–CH₂–CH₂; 0,78/s/3 H: C–CH₃. – MS.: 212 (M⁺, fehlt), 109 (100), 43 (74), 107 (24), 136 (23), 121 (22), 41 (21), 67 (19,4), 69 (18,0), 71 (17,2), 93 (16,7), 55 (15,8), 110 (13,1), 194 (12,6), 95 (12,6), 85 (12,2), 81 (12,2), 108 (9,0), 82 (8,1), 79 (6,8), 38 (6,8), 29 (6,8). – UV.: Endabsorption bei 210.

4-(1,2-Dihydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-but-3-en-2-ol (**7**, Isomer mit Smp. 86–87°). – IR. ^{a)}: 3400 s, 2950 s, 1665 w, 1455 s, 1365 s, 1328 s, 1281 s, 1215 s, 1190 s, 1128 s, 1064 s, 978 s,

^{a)} Flüssig zwischen NaCl-Platten; das Isomer kristallisiert erst nach längerem Stehen durch.

940 s, 917 m, 870 m, 838 m, 804 w, 777 m. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): um 6,0 ein AB-System: 6,19/d (15) und 5,80/d \times d (15; 5,5) zusammen 2 H: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$; 4,46/m/1 H: $\text{H}-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$, um 1,7/m, br./ \sim 9 H; 1,34/d (7)/3 H: $\text{HO}-\text{C}(\text{H})\text{CH}_2$; 1,20/s/3 H: $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2$; 1,13/s/3 H: $\text{C}-\text{CH}_2$; 0,85/s/3 H: $\text{C}-\text{CH}_2$. Doppelresonanzexperimente: beim Einstrahlen bei 1,3 wird das m bei 4,46 zu einem d (5,5); beim Einstrahlen bei 4,5 wird das d \times d bei 5,80 zu einem d (15) und das d bei 1,34 zu einem s. – MS.: 228 (M^+ , fehlt), 43 (100), 149 (48), 109 (28), 69 (27), 125 (26), 41 (23), 28 (22), 55 (21), 44 (19,8), 71 (17,9), 83 (15,5), 93 (14,0), 97 (13,1), 107 (12,6), 126 (12,1), 29 (11,1), 85 (10,6), 84 (10,1), 95 (9,2), 81 (9,2), 70 (9,2), 45 (8,7), 121 (8,2). – UV.: Endabsorption bei 207.

Tabelle. Physikalische Daten der hergestellten Verbindungen

Verbindung	Elementarformel	Molekulargewicht	Elementaranalyse		Smp. °	n_D^{20}	d_4^{20} g/cm ³
			C ber. gef.	H ber. gef.			
	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212,32	73,53 73,46	11,39 11,59	79 - 81 ^{a)}		
	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$	228,32	68,38 68,12	10,59 10,47	112 ^{b)} 86 - 87 ^{b)}		
	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$	194,31	80,35 80,36	11,41 11,39		1,4800	0,8666
	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}$	198,34	78,72 78,84	13,21 13,29		1,4379	0,8351
	$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$	210,31	74,24 74,41	10,54 10,49		1,4618	0,9162
	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$	212,39	73,53 73,05	11,39 11,04		1,4471	0,9137

^{a)} Isomerengemisch.

^{b)} Smp. der durch Säulenchromatographie isolierten Isomeren.

4-(1,2-Dihydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-but-3-en-2-ol (7, Isomer mit Smp. 112°): IR. (KBr): 3280 s, 2900 s, 1668 w, 1450 s, 1365 s, 1327 s, 1290 s, 1212 s, 1190 s, 1130 s, 1063 s, 1028 s, 975 s, 940 s, 917 m, 878/869 Dublett m, 848 m, 827 m, 812 w, 777 m. – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): um 6,0 ein AB-System: 6,18/d (15) und 5,76/d \times d (15; 5,5) zusammen 2 H: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}$; 4,45/m/1 H: $\text{H}-\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2$; zwischen 2,3 und 1,3/m, br./ \sim 9 H; 1,32/d (7)/3 H: $\text{HO}-\text{C}(\text{H})\text{CH}_2$; 1,16/s/6 H: $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2$ und $\text{C}-\text{CH}_2$; 8,83/s/3 H: $\text{C}-\text{CH}_2$. Doppelresonanzexperimente: beim Einstrahlen bei 1,3 wird das m bei 4,46 zu einem d (5,5), beim Einstrahlen bei 4,45 wird das d \times d bei 5,76 zu einem d (15) und das d bei 1,34 zu einem s. – MS.: 228 (M^+ , fehlt), 43 (100), 149 (47), 125 (27), 109 (27), 69 (27), 40 (21), 55 (19,5), 71 (17,8), 83 (14,6), 93 (12,2), 126 (9,8), 107 (9,7), 97 (9,7), 44 (7,3), 85 (6,7), 70 (6,7), 28 (6,7), 95 (6,1), 84 (6,1), 81 (6,1). – UV.: Endabsorption bei 207.

6,6-Dimethylundeca-7,9-dien-2-on (5). - IR.: 3400 *w*, 2940 *s*, 1845 *w*, 1715 *s*, 1628 *w*, 1450 *m*, 1405 *m*, 1355 *s*, 1320 *w*, 1258 *w*, 1220 *w*, 1170/1155 Dublett *m*, 986 *s*, 940 *w*, 911 *m*, 856 *w*, 772 *m*, 723 *m*. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 6,1-5,4/*m*/4 H: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$; 2,40/*t* (6)/2 H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; 2,14/*s*/3 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 1,76/*d* (6)/3 H: $=\text{CH}-\text{CH}_3$; 1,7-1,1/*m*, br./4 H: CH_2-CH_2 ; 1,01/*s*/6 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$. - $^{13}\text{C-NMR}$. (90 MHz): 207,2/*s*: $\text{C}=\text{O}$; 140,2/*d*, 131,0/*d*, 125,6/*d* (2 C-Atome): 4 HC=; 43,6/*t*, 42,0/*t* und 18,6/*t*: 3 CH_2 ; 35,1/*s*: quartäres C; 28,9/*q*, 26,5/*q* (2 C-Atome), 17,2/*q*: 4 CH_3 . - MS.: 194 (M^+ , 16,5), 109 (100), 43 (60), 67 (44), 107 (26), 121 (23), 93 (23), 41 (20), 55 (18,8), 81 (17,0), 126 (14,2), 110 (9,6), 77 (8,7), 29 (8,7), 91 (6,9), 69 (6,9), 39 (6,9), 79 (6,4), 85 (6,0), 44 (5,5), 94 (5,1), 82 (5,1), 53 (5,1), 27 (5,1), 95 (4,6). - UV.: 230 (20000), Schulter bei 278 (23).

6,6-Dimethylundecan-2-on (9). - IR.: 3400 *w*, 2900 *s*, 1718 *s*, 1468 *s*, 1408 *m*, 1356 *s*, 1258 *w*, 1228 *w*, 1170/1154 Dublett *m*, 1105 *w*, 977 *w*, 940 *w*, 915 *w*, 881 *w*, 765 *w*, 722 *m*. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 2,31/*t* (6)/2 H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; 2,02/*s*/3 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; um 1,2/*m*, br./12 H: CH_2-CH_2 und $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; 0,81/*s*, darunter *t* (?)/9 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ und CH_2-CH_3 . - MS.: 198 (M^+ , <1), 43 (100), 109 (68), 71 (58), 57 (53), 58 (35), 41 (33), 85 (31), 55 (16,6), 29 (13,2), 127 (12,6), 56 (12,0), 112 (9,7), 113 (9,1), 27 (6,9), 86 (6,8), 83 (6,3), 110 (5,7) sowie 140, 155, 165, 183 (alle <1). - UV.: Endabsorption 206; Schulter bei 222 (21); 279 (24).

6,6-Dimethylundec-9-en-2,7-dion (8). - IR.: 4000 *w*, 3390 *w*, 2930 *s*, 1710 *s*, 1620 *m*, 1470 *s*, 1360 *s*, 1260 *w*, 1172 *m*, 1112 *w*, 1078 *m*, 962 *s*, 802 *w*, 722 *m*. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 5,5/*m*/2 H: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$; 3,17/*d*, mit Feinstruktur/2 H: $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; 2,38/*t* (5)/2 H: $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; 2,10/*s*/3 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 1,68/*d* (3) mit Feinstruktur/3 H: $=\text{CH}-\text{CH}_3$; 1,46/*m*/4 H: CH_2-CH_2 ; 1,10/*s*/6 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$. - $^{13}\text{C-NMR}$. (90 MHz): 212,5/*s*, 207,1/*s*: 2 $\text{C}=\text{O}$; 127,8/*d*, 123,3/*d*: 2 HC=; 47,1/*s*: quartäres C; 43,4/*t*, 40,1/*t*, 38,8/*t*, 18,7/*t*: 4 CH_2 ; 29,2/*q*, 23,8/*q* (2 C-Atome), 17,4/*q*: 4 CH_3 . - MS.: 210 (M^+ , <1), 43 (100), 69 (90), 109 (83), 41 (49), 127 (35), 55 (32), 83 (21), 71 (21), 29 (16,2), 27 (13,7), 39 (11,7), 56 (8,1), 155 (6,6), 110 (6,1), 70 (5,6), 28 (5,1). - UV.: 230 (2200); 287 (71).

6,6-Dimethylundecan-2,7-dion (10). - IR.: 3370 *w*, 2900 *s*, 1705 *s*, 1460 *s*, 1405 *s*, 1355 *s*, 1250 *m*, 1175 *m*, 1112 *m*, 1064 *m*, 1031 *m*, 982 *m*, 952 *w*, 901 *w*, 885 *w*, 761 *m*, 723 *m*. - $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz): 2,4/*m*/4 H: 2 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; 2,10/*s*/3 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$; 1,45/*m*/8 H: 2 CH_2-CH_2 ; 1,09/*s*/6 H: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$; 0,90/*t* (6)/3 H: CH_2-CH_3 . - $^{13}\text{C-NMR}$. (90 MHz): 214,1/*s*, 207,1/*s*: 2 $\text{C}=\text{O}$; 46,7/*s*: quartäres C; 43,2/*t*, 38,5/*t*, 35,9/*t*, 25,3/*t*, 21,8/*t*, 18,4/*t*: 6 CH_2 ; 29,3/*q*, 23,7/*q* (2 C-Atome), 13,4/*q*: 4 CH_3 . - MS.: 212 (M^+ , <1), 43 (100), 109 (99), 69 (87), 85 (72), 57 (69), 40 (67), 29 (32), 71 (31), 128 (26), 127 (19,9), 110 (18,0), 86 (14,7), 27 (14,7), 55 (11,9), 44 (11,4), 56 (10,0), 28 (9,5), 38 (9,0), 58 (5,7), 108 (5,2), 67 (5,2), 170 (4,7). - UV.: Endabsorption 205; 284 (45).

1-(2-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-buta-1,3-dien (6). - IR.: 3500 *m*, 3080 *w*, 2920 *s*, 1800 *w*, 1682 *w*, 1650 *m*, 1600 *m*, 1450 *m*, 1382 *w*, 1365 *s*, 1320 *w*, 1292 *w*, 1242 *m*, 1209 *w*, 1182 *m*, 1130 *m*, 1082 *m*, 1043 *w*, 1030 *w*, 1002 *s*, 967 *w*, 952/948 Dublett *w*, 928 *m*, 910 *m*, 893 *s*, 870 *m*, 848 *w*, 778 *m*, 751 *w*. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz): 5,8/*m* und 5,0/*m* zusammen 5 H: $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; um 1,5/*m*, br./1,05/*s*, 1,00/*s* und 0,80/*s* zusammen 17 H: u.a. $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$ und $\text{HO}-\text{C}-\text{CH}_3$. - MS.: 194 (M^+ , 11,2), 109 (100), 43 (80), 69 (55), 71 (45), 41 (25), 127 (15,8), 67 (15,8), 55 (11,2), 93 (10,7), 91 (9,7), 79 (9,7), 110 (8,2), 77 (7,7), 39 (7,7), 107 (7,1), 95 (6,1), 81 (6,1), 136 (5,6), 105 (5,6), 82 (5,6), 29 (5,6), 27 (5,6), 125 (5,1), 121 (5,1). - UV.: 229 (30200).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 79,84 H 11,20%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Skorjanetz & G. Ohloff, *Helv.* 56, 2025 (1973).
- [2] D. B. Borders, P. Shu & J. E. Lancaster, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 2540 (1972).
- [3] G. Ohloff & W. Giersch, *Angew. Chem.* 85, 401 (1973).
- [4] U. Schwieter, W. Arnold, W. E. Oberhansli, N. Rigassi & W. Vetter, *Helv.* 54, 2447 (1971).
- [5] W. Skorjanetz & G. Ohloff, *Helv.* 57, 2439 (1974).
- [6] P. Karrer & H. Stürzinger, *Helv.* 29, 1829 (1946).