

REFERENCES

- [1] H. Rölller, K. H. Dahm, C. C. Sweeley & B. M. Trost, *Angew. Chem.* **79**, 190 (1967).
 [2] A. S. Meyer, M. A. Schneiderman, E. Hanzmann & J. H. Ko, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **60**, 853 (1968).
 [3] K. H. Dahm & H. Rölller, *Life Sciences (Pt. II)*, **9**, 1397 (1970).
 [4] H. Rölller & K. H. Dahm in W. J. Burdette (Ed.), *Invertebrate Endocrinology and Hormonal Heterophyly*, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1974; p. 235.
 [5] H. Rölller & K. H. Dahm, *Naturwiss.* **57**, 454 (1970).
 [6] K. J. Judy, D. A. Schooley, L. L. Dunham, M. S. Hall, B. J. Bergot & J. B. Siddall, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **70**, 1509 (1973).
 [7] R. C. Jennings, K. J. Judy, D. A. Schooley, M. S. Hall & J. B. Siddall, *Life Sciences 1975*, in press. (Personal communication R. C. Jennings).
 [8] a) K. J. Judy, D. A. Schooley, M. S. Hall, B. J. Bergot & J. B. Siddall, *Life Sciences* **13**, 1511 (1973); b) K. H. Trautmann, P. Masner, A. Schuler, M. Suchý & H.-K. Wipf, *Z. Naturforsch.* **29C**, 757 (1974); c) K. J. Judy, D. A. Schooley, R. G. Troetschler, R. C. Jennings, B. J. Bergot & M. S. Hall, in preparation (personal communication R. C. Jennings); d) K. H. Trautmann, A. Schuler, M. Suchý & H.-K. Wipf, *Z. Naturforsch.* **29C**, 161 (1974).
 [9] a) A. R. H. Smith, L. J. Goad, T. W. Goodwin & E. Lederer, *Biochem. J.* **104**, 56C (1967); b) E. Lederer, *Quart. Rev.* **23**, 453 (1968).
 [10] a) M. Metzler, K. H. Dahm, D. Meyer & H. Rölller, *Z. Naturforsch.* **26B**, 1270 (1971); b) M. Metzler, D. Meyer, K. H. Dahm, H. Rölller & J. B. Siddall, *ibid.* **27B**, 321 (1972).
 [11] H. Rodé-Gowal, S. Abbott, D. Meyer, H. Rölller & K. H. Dahm, *Z. Naturforsch.* **1975**, in press.
 [12] D. A. Schooley, K. J. Judy, B. J. Bergot, M. S. Hall & J. B. Siddall, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **70**, 2921 (1973).
 [13] A. Allentoff & J. F. Wright, *J. org. Chemistry* **22**, 1 (1957).
 [14] H. H. Perkampus, I. Sandermann & C. J. Timmons (Eds.), *DMS UV.-Atlas of Organic Compounds*, Verlag Chemie and Butterworth, Weinheim, London 1966–1971, Spectrum D8/1.
 [15] K. R. Seshan, K. H. Dahm & H. Rölller, unpublished results.
 [16] R. C. Jennings, K. J. Judy & D. A. Schooley, *Chem. Commun.* **1975**, 21.
 [17] L. Friedman & H. Shechter, *J. org. Chemistry* **25**, 877 (1960).
 [18] C. F. Garbers, H. Schmid & P. Karrer, *Helv.* **37**, 1336 (1954).

112. Photochemische Reaktionen

81. Mitteilung [1]

Notiz zur UV.-Bestrahlung von γ , δ -Epoxy-eucarvon und dessen Reaktivität gegenüber Botrifluorid-äthylätheratvon Alex Peter Alder¹⁾ und Hans Richard Wolf

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

(10. III. 75)

Summary. UV-irradiation ($\lambda \geq 327$ nm) of the α, β -unsaturated γ, δ -epoxy ketone **2** in pentane gives the isomers oxidoketone **3** and diketone **4**, in high yield. On treatment with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, **2** undergoes rearrangement to the diketone **4** and the isomeric lactone **8** and yields also the dimer **9**.

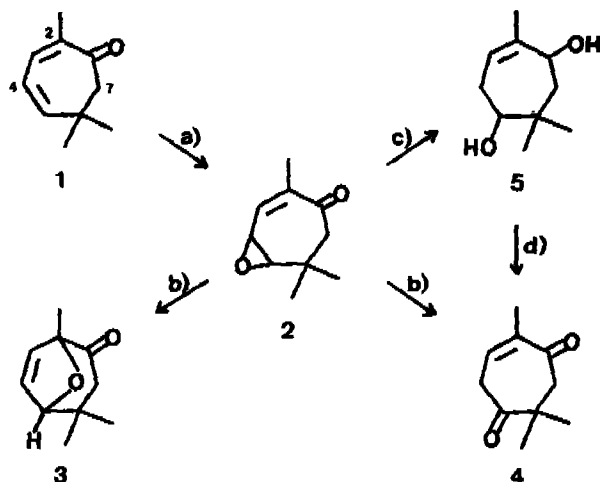
1. Einführung. – Der UV.-Bestrahlung von γ, δ -Epoxy-eucarvon (**2**), gewonnen durch Oxydation von Eucarvon (**1**) [2] mit 3-Chlorbenzopersäure²⁾, gehen Versuche

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit von A. P. Alder, ETH-Z 1974.

²⁾ Während der Ausführung dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Veröffentlichung von Hart & Lavrik [3], in der ebenfalls das Epoxid **2** beschrieben wird.

zur Photochemie α,β -unges.- γ,δ -Epoxyketone voraus, in denen Modellverbindungen mit starrem Steroidgerüst [4] [5] und solche des konformativ beweglicheren Jonontypus [1] [6] bestrahlt wurden. Die hierbei ausgelösten Prozesse wurden durch die Struktur der vinylogenen Epoxyketone massgebend festgelegt. So schien es von Interesse, zu überprüfen, ob und welche substratbedingte spezifische Reaktionswege das homoannulare α,β -unges.- γ,δ -Epoxyketon **2** bei der Photolyse wählen würde.

Schema 1



a) *m*-Chlorbenzopersäure. b) $\lambda \geq 327$ nm. c) LiAlH_4 . d) $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$.

2. Bestrahlungsversuche. - Die Photolyse einer 0,036 M Pentanlösung von **2** mit Licht ≥ 327 nm (Acetonfilter) lieferte bei einem Eduktumsatz von 60% zwei zu **2** isomere Hauptprodukte, die Dihydrofuranverbindung **3** (46%) und das α,β -unges.-1,5-Diketon **4** (36%). Als Nebenprodukte fielen zu 5% ein Gemisch unbekannter Carbonylverbindungen und zwei kristalline Gemische nicht identifizierter Ketone der Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ an [formal Dimere von **2**; Gemisch **A** (7%), Gemisch **B** (4%)]. Um zu überprüfen, ob diese Gemische photochemische Sekundärprodukte von **3** bzw. **4** darstellten, wurden diese Photoprodukte in Pentan mit Licht ≥ 327 nm nachbestrahlt. Hierbei erwies sich das β,γ -unges. Keton **3** als photostabil. Das α,β -unges. 1,5-Diketon **4** hingegen reagierte rasch und quantitativ zu einem einheitlichen, kristallinen Dimer **C** ($\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$), dessen Struktur noch nicht abgeleitet werden konnte. Aus dem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurde **C** lediglich als eine der Komponenten des binären Gemisches **B** identifiziert.

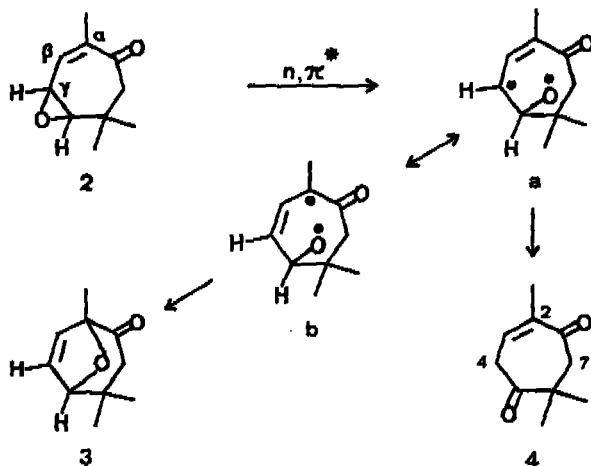
3. Struktur der Photoprodukte. - a) *Verbindung 3*. Die Struktur von **3** wird durch die Spektraldaten belegt (s. exper. Teil). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann man sämtliche H-Atome zuordnen: eine der geminalen Methylgruppen tritt als Singulett bei 0,92 ppm auf, die zweite geminale Methylgruppe wird durch den Sauerstoff des Dihydrofurans entschirmt und erscheint mit der dem Äthersauerstoff vicinalen Methylgruppe bei 1,27 bzw./oder 1,32 ppm. Für die zum Carbonyl α -ständige Methylengruppe (C(7)) beobachtet man bei 2,24 ppm ein *AB*-System, dessen *B*-Teil durch Kopplung mit dem Brückenwasserstoffatom am C(5) dublettiert wird. Dieses, dem

Äthersauerstoff vicinale H-Atom koppelt weiterhin mit einem der olefinischen Wasserstoffatome und erscheint als singulettoides Multiplett ($w^{1/2} = 2$ Hz) bei 4,37 ppm. Die olefinischen Protonen des Dihydrofuranringes treten bei 6,03 ppm als Dublett und bei 6,35 ppm als Doppeldublett auf.

b) *1,5-Diketon 4*. Strukturbelege für **4** findet man in den Spektraldaten. Das IR.-Spektrum zeigt Olefinbanden bei 3030 und 1635 cm^{-1} sowie Carbonylbanden bei 1725 und 1675 cm^{-1} . Im UV.-Spektrum sieht man Enon-Absorption bei 248 nm ($\epsilon = 4650$). Auch bei der Verbindung **4** erkennt man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sämtliche H-Atome: für die geminalen Methylgruppen an C(6) findet man ein Singulett bei 1,12 ppm und für das olefinische Methyl an C(2) ein Multiplett ($w^{1/2} = 2,5$ Hz) bei 1,83 ppm. Die zum Enon-Carbonyl benachbarte Methylengruppe C(7) erscheint als Singulett bei 2,79 ppm, welches beim strukturgleichen dideutierten Keton **11** (vgl. weiter unten) fehlt. Das Photoprodukt **4** zeigt für die Methylengruppe C(4) ein dublettartiges Signal bei 3,45 ppm und für den Olefinwasserstoff des Enon-Systems ein tripletartiges Signal bei 6,47 ppm (bzgl. Kopplungen s. exper. Teil). Einen weiteren Strukturbeleg für **4** ergab die selektive Reduktion von **2** mit LiAlH_4 in Äther zum 1,5-Diol **5**, das bei der Oxydation nach Jones [7] mit Chromsäure in Aceton das 1,5-Diketon **4** lieferte. Schliesslich sei noch erwähnt, dass **4**, welches den obigen Daten zufolge in der Diketonform vorliegt, sich leicht enolisiert. So tritt bei der Zugabe von methanolischer FeCl_3 -Lösung starke Rotfärbung auf. Bei der Aufnahme des UV.-Spektrums in äthanolischer KOH beobachtet man bathochrome Verschiebung der Maxima und Ausbildung eines zusätzlichen Absorptionsmaximums bei 445 nm.

4. Diskussion. -- Die Isomerisierung des vinylogenen Epoxyketons **2** wird vermutlich durch den photochemischen Primärschritt $2 \rightarrow \mathbf{a}$ (s. Schema 2) eingeleitet. Hierbei erfährt das n, π^* -angeregte γ, δ -Epoxyenon **2** Spaltung der Epoxidbindung zwischen dem γ -Kohlenstoff- und dem Epoxidsauerstoffatom. Es wird das Diradikal **a** gebildet, das sich in einer Dunkelreaktion unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zum 1,5-Diketon **4** stabilisieren kann. Ähnliche 1,2-Wasserstoffverschiebungen mit nachfolgender Diketonbildung wurden bei anderen vinylogenen Epoxyketonen beobachtet [4] [5]. In

Schema 2



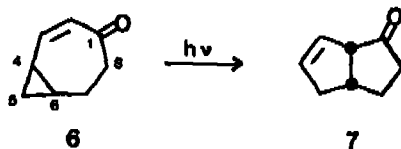
Alternative zum Prozess $a \rightarrow 4$ liefert b , die mesomere Form von a , in einer neuartigen spezifisch substratbedingten Reaktion unter Anlagerung des Epoxidsauerstoffs an das C(2)-Atom die Dihydrofuranverbindung 3^3). Es sei hier darauf hingewiesen, dass neben der dominierenden Bildung von 3 (46%) und 4 (36%) bei der Bestrahlung von 2 im untergeordneten Masse noch nicht erfasste Konkurrenzreaktionen auftraten⁴⁾. So kann man u. a. nicht ausschliessen, dass a eine 1,2-Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts erfährt, ein Vorgang, der bei der Photochemie von zu 2 analogen Steroidmodellen beobachtet wurde [4] [5].

5. Reaktionen mit Bortrifluorid-äthylätherat. Im Hinblick auf die Photoisomerisierungen $2 \rightarrow 3$ und $2 \rightarrow 4$ schien es reizvoll, zu untersuchen, ob diese Umwandlungen auch in einer Dunkelreaktion mit der Lewis-Säure Bortrifluorid-äthylätherat auftreten. Hierbei wurde ein Produktengemisch erhalten, das nebst dem Photoprodukt 4 (30%) zwei bisher unbekannte Verbindungen, das Laktone 8 (32%) und ein Dimer $C_{20}H_{28}O_4$ (9%) enthielt. In Verbindung mit der Strukturaufklärung dieser Produkte wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen die entsprechenden dideutierten Verbindungen 11 (30%), 12 (36%) und 13 (25%) aus γ, δ -Epoxy-eucarvon- d_2 (10) hergestellt.

Die Struktur des Laktone 8 ergibt sich aus den analytischen Daten. So findet man im ^{13}C -NMR.-Spektrum für die C(1)-Methylgruppe ein Quartett bei 18,52 ppm sowie für die geminalen Methylgruppen an C(8) Quartette bei 27,06 und 28,12 ppm. Des weiteren erscheinen Singulette der quaternären C(8)- und C(1)-Atome bei 37,91 bzw. 44,55 ppm sowie des quaternären Carbonylkohlenstoffatoms bei 175,22 ppm. Für das Kohlenstoffatom der C(7)-Methylengruppe beobachtet man ein Triplet bei 43,55 ppm, das tertiäre C(4)-Atom und die olefinischen Kohlenstoffatome erscheinen als Dublette bei 82,12/132,15/136,20 ppm. Einen weiteren gewichtigen Strukturhinweis findet man für 8 im Fragmentierungsverhalten bei der Massenspektrometrie: es erfolgt aus dem Molekularion ein *retro-Diels-Alder*-Zerfall zu $m/e = 110$ und Isobutylen ($m/e = 56$) wie auch starke CO_2 -Abspaltung zu $m/e = 122$. Letzterer Zerfall wird auch bei der dideutierten Verbindung 12 (Bildung von $m/e = 124$) beobachtet.

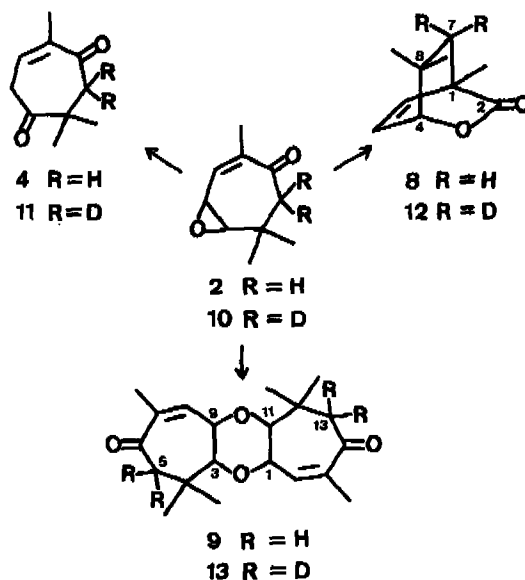
³⁾ Eine im Zusammenhang mit der Photoisomerisierung $2 \rightarrow 3$ interessante, ebenfalls substratspezifische Umwandlung beschrieben kürzlich Paquette *et al.* [8] für die Photolyse des *cis*-Bicyclo[5.1.0]oct-2-en-4-ons (6) in Pentan mit Licht ≥ 280 nm. Es wird dabei ausschliesslich Fragmentierung zwischen C(4) und C(6) und nachfolgender Ringschluss zum *cis*-Bicyclo[3.3.0]oct-7-en-2-on (7) beobachtet.

Schema 3



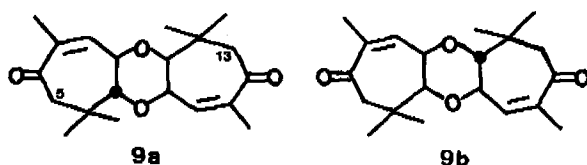
⁴⁾ Die Photolyse von 2 in Pentan mit Licht ≈ 254 nm führt, wie Vorversuche zeigten, zu einem komplexen Reaktionsbild. Offenbar treten bei der π, π^* -Anregung von 2 nebst der Isomerisierung $2 \rightarrow 3$ und $2 \rightarrow 4$ in starkem Masse Konkurrenzprozesse auf. Die Wellenlängenabhängigkeit der photochemischen Produktenbildung von 2 ist Gegenstand weiterer Versuche.

Schema 4



Die Struktur des Dimer **9** kann ebenfalls aus den Spektraldaten abgeleitet werden. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum sieht man für die einzelnen C-Atome getrennte Signale, deren Multiplizität und Lage auf eine Struktur **9** hinweist. Da die Verbindung im ^1H -NMR.-Spektrum keine Signale isochroner Ringwasserstoffatome aufweist, darf man für das Dimer **9** symmetrische Strukturen ausschliessen (Signalzuordnungen bzgl. ^1H und ^{13}C s. exper. Teil). Informationen zur Konfiguration von **9** geben die Kopplungen der den Äthersauerstoffatomen benachbarten H-Atome. Die Wasserstoffatome an C(1) und C(11) weisen eine vicinale Kopplungskonstante von $J = 9 \text{ Hz}$ auf und stehen vermutlich in diaxialer *trans*-Lage zueinander. Für die Wasserstoffatome C(3)-H und C(9)-H hingegen findet man nur eine Kopplung von 3 Hz, was auf eine *cis*-Lage hinweist.⁵⁾

Schema 5



Dem Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁵⁾ Diese Kopplungsverhältnisse gelten sowohl für Verbindungen der Struktur **9a** wie auch **9b**. Modellbetrachtungen zeigen jedoch, dass das Dimer vermutlich in der Form **9a** vorliegt: im Gegensatz zur Struktur **9b** kann man bei **9a** für die Methylengruppen C(5) und C(13) die beobachtete unterschiedliche magnetische Abschirmung voraussagen (*AB*-Systeme bei 2,65 und 2,50 ppm). Im Spektrum des zu **9a** strukturgleichen tetra-deuterierten Dimer **13** fehlen die Signale der Methylenwasserstoffatome C(5) und C(13).

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen: vgl. [6]. Bei der Gas-Chromatographie wurden präparative Metallsäulen mit folgenden Füllungen verwendet: Chromosorb G (80–100) AW-DMCS beschichtet mit 5% Silicone Gum Rubber SE-30(Methyl) und Chromosorb W (60–80) AW-DMCS beschichtet mit 10% Fluoro-Silicone QF-1. Die verwendete Säulenfüllung und die Arbeitstemperatur der Säule sind jeweils angegeben. Die Bestrahlungen wurden mit einem 250 W Hg-Mitteldruckbrenner der Philips AG, Eindhoven, durchgeführt. Als Lichtfilter wurde Aceton verwendet.

4,5-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohept-2-en-1-on (2). Zur eisgekühlten Vorlage von 17,08 g (84,1 mmol) 85proz. *m*-Chlorbenzopersäure in 30 ml CH_2Cl_2 und 30 mg wasserfreiem Natriumcarbonat tropfte man rasch die Lösung von 12,03 g (80,1 mmol) Eucarvon (1) [2] in 50 ml CH_2Cl_2 . Nach beendeter Zugabe entfernte man das Eisbad und rührte das Reaktionsgut 7 Std. bei RT. Die ausgefallene *m*-Chlorbenzopersäure wurde abgetrennt, das Filtrat mit ges. Kaliumjodid-, Natriumthiosulfat- und Kochsalzlösung gewaschen und aufgearbeitet. Aus der Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Hexan/Pentan 1:1:1 erhielt man 11,98 g (89%) reines γ,δ -Epoxy-eucarvon 2. Sdp. 55°/0,02 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,57 H 8,54%

MS.: $m/e = 166$ (14, $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$), 151 (noch sichtbar), 123 (11), 109 (7), 107 (10), 91 (6), 82 (100), 81 (12), 69 (8), 54 (12), 41 (10), 39 (10). – IR.: 3050 *w*, 2970 *s*, 2930 *m*, 2880 *w*, 1675 *s*, 1475 *w*, 1435 *m*, 1435 *w*, 1400 *w*, 1390 *m*, 1380 *w*, 1370 *m*, 1315 *w*, 1270 *w*, 1260 *w*, 1225 *w*, 1150 *w*, 1110 *m*, 1080 *w*, 1045 *w*, 1040 *w*, 940 *m*, 920 *w*, 880 *m*. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,02 und 1,26/*s*, C(6)– $(\text{CH}_2)_2$; 1,86/*d*, C(2)– CH_3 , $J = 2$; 2,46/*AB*-System: $\nu_A = 2,81$ und $\nu_B = 2,11$, $J = 12$, C(7)– H_2 (Signal bei ν_B dublettirt durch Kopplung mit C(5)–H, $J = 1,5$); 2,99/*d* \times *d*, C(5)–H, $J_1 = 4$, $J_2 = 1,5$; 3,19/*d* \times *d*, C(4)–H, $J_1 = 6$, $J_2 = 4$; 6,37/dublettoides *m*, C(3)–H, $J = 6$ (Feinaufspaltung durch weitreichende Kopplung mit C(2)– CH_3 , $J = 2$). – UV. (*n*-Pentan): 244 (7062), 342 (40).

7,7-Dideuterio-4,5-epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohept-2-en-1-on (10). 2,99 g (19,6 mmol) Eucarvon- d_2 [9] (d_2 -Gehalt > 95%) wurden analog zur Darstellung von 2 mit 4,23 g (20,8 mmol) 85proz. *m*-Chlorbenzopersäure in CH_2Cl_2 umgesetzt und aufgearbeitet. Man isolierte 2,15 g (75%) reines 10 (Sdp. 58–61°/0,03 Torr). – MS.: $m/e = 168$ (6, $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{D}_2\text{O}_2$), 153 (noch sichtbar), 123 (6), 109 (9), 83 (14), 82 (100), 81 (11), 54 (12), 43 (10); d_2 -Gehalt > 95%. – IR.: 3030 *w*, 2960 *s*, 2920 *m*, 2900 *m* (Schulter), 2870 *m*, 2220 *w*, 2130 *w*, 1665 *s*, 1470 *m*, 1448 *m*, 1430 *w*, 1395 *w*, 1382 *m*, 1375 *m*, 1369 *m*, 1298 *w*, 1265 *m*, 1245 *w*, 1195 *w*, 1140 *w*, 1118 *w*, 1100 *w*, 1075 *w*, 1050 *m*, 1040 *w*, 1030 *m*, 955 *m*, 940 *m* (Schulter), 935 *s*, 892 *w*, 850 *w*, 830 *w*. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,00 und 1,26/*s*, C(6)– $(\text{CH}_2)_2$; 1,86/*d*, C(2)– CH_3 , $J = 2$; 2,99/*d*, C(5)–H, $J = 4$; 3,19/*d* \times *d*, C(4)–H, $J_1 = 6$, $J_2 = 4$; 6,37/dublettoides *m* mit Feinaufspaltung, C(3)–H, $J_1 = 6$, $J_2 = 2$.

Photolyse von 2. In einem Gefäß mit zentral angeordnetem Lampenschacht wurden bei starkem Rühren unter Argon 1,2 l einer 0,036 *n*-Pentanlösung von 2 (7,22 g bzw. 43,5 mmol) bestrahlt. Den Verlauf der Photolyse verfolgte man an einem Gas-Chromatographen (QF-Säule, 150°). Die Tabelle 1 zeigt die in Zeitabständen von 10 Min. ermittelten Edukt- und Produktanteile des Bestrahlungsgemisches (von den Produkten wurden bei der Integration nur 3 und 4 erfasst).

Bei einem Eduktumsatz von 60% (nach 2 $\frac{1}{2}$ Std.) wurde die Bestrahlung abgebrochen und die trübe Lösung durch Celit filtriert. Das eingengte Photolysegemisch chromatographierte man an Kieselgel in Äther/Pentan/Aceton/Cyclohexan 4:2:1:1. Es wurden durchwegs Mischfraktionen erhalten, ihre Produktenverteilung ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

1,4,4-Trimethyl-8-oxa-bicyclo[3,2,1]oct-6-en-2-on (3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,15 H 8,52%

MS.: $m/e = 166$ (noch sichtbar, $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$), 151 (noch sichtbar), 123 (5), 109 (4), 82 (100), 81 (14), 54 (10), 53 (12), 43 (26), 41 (19), 39 (26). – IR.: 3085 *w*, 2990 *m* (Schulter), 2965 *s*, 2940 *s*, 2910 *m*, 2880 *m*, 1730 *s*, 1635 *w*, 1475 *m*, 1465 *w*, 1450 *w*, 1420 *m*, 1390 *m*, 1382 *s*, 1370 *s*, 1320 *w*, 1308 *w*, 1285 *w*, 1185 *w*, 1140 *m*, 1125 *w*, 1090 *s*, 1075 *s*, 1025 *s*, 1010 *s*, 970 *w*, 924 *w*, 911 *m*, 905 *w*, 880 *w*, 855 *m*, 705 *s*. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,92/*s*, C(4)– CH_3 ; 1,27 und 1,32/*s*, C(1)– CH_3 bzw./oder C(4)– CH_3 ; 2,24/*AB*-System; $\nu_A = 2,46$ und $\nu_B = 2,02$, $J = 17$, C(3)– H_2 (Signal bei ν_B dublettirt

Tabelle 1. *Produkte der Photolyse von 4,5-Epoxy-2,6,6-trimethylcyclohept-2-en-1-on (2)*

t [Min.]	3 [%]	4 [%]	Edukt 2 [%]
10	2,7	0	96,6
20	3,5	0,5	96,0
30	4,8	3,6	90,1
40	6,3	5,3	87,5
50	7,5	7,4	83,2
60	10,6	9,6	77,1
70	10,8	11,4	75,2
80	13,1	12,2	71,2
90	15,4	13,8	66,9
100	16,4	15,3	64,1
110	19,8	18,4	57,8
120	23,2	20,1	52,9
140	22,9	19,2	52,9
150	28,3	18,2	41,4

Tabelle 2. *Produktenverteilung der Photolyse von 2*

Fraktion	Produktenverteilung					Edukt 2
	3	4	A	B	Div. ^{a)}	
1	x					
2	x					x
3	x				x	x
4		x			x	x
5		x			x	
6		x	x		x	
7			x		x	
8			x		x	
9			x	x		
10				x		

a) Verschiedene, nicht identifizierte Produkte.

durch Kopplung mit C(5)-H, $J = 1,5$); 4,37/singulettoides m , $w_{1/2} = 2$, C(5)-H; 6,03/ d , C(7)-H, $J = 6$; 6,35/ $d \times d$, C(6)-H, $J_1 = 6$, $J_2 = 2$. - UV. (n -Pentan): 227 (970), 311 (150).

2,6,6-Trimethyl-cyclohept-2-en-1,5-dion (4). Hellgelbes Öl vom Sdp. 60-65°/0,02 Torr.

$C_{10}H_{14}O_2$ (166) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,20 H 8,49%

MS.: $m/e = 166$ (12, $M^+/C_{10}H_{14}O_2$), 151 (noch sichtbar), 138 (noch sichtbar), 123 (2), 82 (100), 69 (2), 56 (2), 55 (5), 54 (40), 53 (7), 43 (2), 41 (8), 39 (13). - IR.: 3030 w , 2990 m , 2970 m , 2930 m , 2870 w , 1725 s , 1675 s , 1635 m , 1475 m , 1455 m , 1420 w , 1390 m , 1375 m , 1365 m , 1300 m , 1220 w , 1195 w , 1080 w , 1065 m , 925 w , 880 w . - 1H -NMR.: 1,12/ s , C(6)-(CH₃)₂; 1,83/ m , $w_{1/2} = 2,5$, C(2)-CH₂, weitreichende Kopplung mit C(3)-H, $J = 1$ und mit C(4)-H, $J = 1$; 2,79/ s , C(7)-H₂: 3,45/dublettoides m , C(4)-H₂, $J = 7$ (weitreichende Kopplung mit C(2)-CH₂, $J = 1$); 6,47/triplettoides m , C(3)-H, $J = 7$ (weitreichende Kopplung mit C(2)-CH₂, $J = 1$). - UV. (n -Pentan): 216 (7283), 248 (4654), Endabsorption bis 400; UV.-Nachweis der Enolform von 4: beobachtet man in neutraler Äthanollösung Maxima bei 222 (4680) und 249 (4276), so sieht man in äthanolischer KOH-Lösung Maxima bei 227 (11731), 266 (3336) und 445 (19928); bei der Neutralisation mit Säure wird das Spektrum der neutralen äthanolischen Lösung zurückerhalten.

Dioxim von 4. 40 mg (0,24 mmol) **4** wurden mit 200 mg $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ in 1,2 ml Wasser und 0,8 ml 10proz. NaOH -Lösung 15 Min. im Wasserbad erwärmt. Das Gemisch kühlte man in Eiswasser und engte es i. V. ein. Die zweifache Umkristallisation des festen Rückstandes aus Äthanol/Wasser ergab 12 mg farblose Kristalle (Smp. 208–211°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (196) Ber. C 61,20 H 8,22 N 14,28% Gef. C 61,05 H 8,20 N 14,01%

Gemisch A: Festkörper aus der 7. Chromatographiefraktion (s. *Tabelle 2*) vom Smp. 200–215° (aus Aceton).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332) Gef. MG.: 333

MS.: $m/e = 332$ (12, $M^+/\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$), 317 (noch sichtbar), 314 (noch sichtbar), u. a. 165 (22, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2$) und 83 (100). – IR. (KBr): 3000 *w*, 2960 *s*, 2870 *w*, 1690 *s*, 1610 *m*, 1470 *m*, 1450 *m*, 1430 *w*, 1365 *m*, 1210 *w*, 1080 *w*, 940 *m*, 935 *m*, 845 *m*, 820 *m*. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): nicht analysierbares Überlagerungsspektrum vermutlich zweier Verbindungen. – UV. (CH_3CN): 229 (4764).

Gemisch B: Festkörper aus der 10. Chromatographiefraktion (s. *Tabelle 2*) vom Smp. 195–200° (aus Aceton). Dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge stellt **B** vermutlich ein binäres Gemisch dar, das als eine Komponente das Dimer **C** (s. weiter unten) enthält. – MS.: $m/e = 332$ (30, $M^+/\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$) 317 (noch sichtbar), 314 (noch sichtbar), u. a. 165 (61, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2$) und 55 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (332) Gef. MG.: 330

IR. (KBr): 2960 *m*, 2925 *m*, 2860 *w*, 1710 *s*, 1685 *s*, 1605 *m*, 1465 *m*, 1380 *w*, 1370 *w*, 1365 *w*, 1300 *m*, 1195 *w*, 1115 *m*, 960 *m*, 940 *w*. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): Überlagerungsspektrum zweier Verbindungen. – UV. (CH_3CN): 223 (4185).

Nachbestrahlung von 3. 29,5 mg (0,18 mmol) **3** wurden in 5 ml *n*-Pentan parallel zu einer Referenzlösung von γ,δ -Epoxy-cucaron **2** in *n*-Pentan bestrahlt. Betrag nach 2 Std. für **2** der Umsatz 60%, so lag nach derselben Bestrahlungsdauer **3** unverändert vor (GC-Kontrolle).

Nachbestrahlung von 4. 97 mg (0,58 mmol) **4** wurden in 10 ml *n*-Pentan bestrahlt. Bereits nach 10 Min. wurde die Lösung trübe und es fiel ein festes Produkt aus. Die Photolyse wurde gas-chromatographisch verfolgt. Bei stetiger Eduktabnahme konnte jedoch eine Bildung von Photoproducten auf diese Weise nicht nachgewiesen werden. Man beendete die Bestrahlung bei einem Eduktumsatz von 80% und dekantierte die Pentanlösung vom farblosen Niederschlag ab. Aus der mehrfachen Umkristallisation des festen Rückstandes aus Aceton/Pentan erhielt man 67 mg Dimer **C** (85% bzgl. umgesetztes **4**) vom Smp. 145–150°.

Dimer C: MS.: $m/e = 332$ (40, $M^+/\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$), 317 (noch sichtbar), 314 (noch sichtbar), 304 (noch sichtbar), 289 (10), 264 (13), 233 (11), 219 (27), 206 (17), 193 (22), 177 (13), 165 (60), 149 (26), 137 (16), 122 (13), 114 (19), 107 (29), 95 (17), 91 (13), 83 (76), 79 (37), 69 (33), 55 (100), 43 (38), 41 (50). – IR. (KBr): 2990 *m*, 2970 *s*, 2950 *w*, 2930 *w*, 2875 *w*, 1710 *s*, 1695 *s*, 1608 *m*, 1470 *m*, 1460 *m*, 1435 *w*, 1420 *w*, 1385 *m*, 1372 *w*, 1365 *m*, 1335 *m*, 1325 *m*, 1300 *w*, 1280 *m*, 1225 *w*, 1195 *m*, 1175 *m*, 1137 *w*, 1115 *m*, 1095 *m*, 1080 *w*, 1040 *w*, 1030 *w*, 1010 *w*, 960 *m*. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,05–1,25/stark strukturierter Signalhaufen, 17 H; 2,45–3,05/*m*, ca. 9 H; 5,27/singuletoides *m*, $w_{1/2} = 1, 1$ H; 5,91/singuletoides *m*, $w_{1/2} = 1, 1$ H. – UV. (CH_3CN): 223 (4206), 300 (225).

LiAlH₄-Reduktion von 2. Zur Vorlage von 995 mg (26,2 mmol) LiAlH_4 in 50 ml Diäthyläther wurde die Lösung von 2,43 g (14,6 mmol) **2** in 50 ml Äther getropft, das Reaktionsgut $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht und unter Eiskühlung mit ges. NH_4Cl -Lösung versetzt. Bei der Aufarbeitung fielen 947 mg (92%) farbloses, hochviskoses **5** an (Sdp. 88–90°/0,05 Torr).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,38 H 10,47%

MS.: $m/e = 170$ (7, $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 155 (noch sichtbar), 152 (18), 137 (24), 123 (10), 119 (10), 109 (54), 98 (12), 96 (19), 95 (23), 91 (10), 85 (12), 84 (20), 83 (20), 82 (19), 81 (51), 79 (13), 77 (11), 72 (20), 71 (25), 69 (36), 68 (66), 67 (35), 57 (21), 56 (17), 55 (42), 53 (31), 51 (11), 44 (11), 43 (80), 42 (10), 41 (100), 40 (11), 39 (65). – IR. (CHCl_3): 3260 *m*, 3450 *m*, 3000 *m*, 2960 *s*, 2980 *m* (Sch.), 2920 *s*, 1470 *m*, 1450 *m*, 1438 *m* (Sch.), 1395 *m*, 1380 *m*, 1365 *m*, 1220 *b*, 1170 *m*, 1100 *w*, 1050 *s*, 1035 *s*, 1015 *s*, 965 *m*, 945 *w*, 935 *w*, 895 *m*, 870 *w*, 835 *w*, 815 *w*. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 1,08/*s*, leicht aufgespalten, C(6)–(CH_3)₂; 1,4–1,9/*m* C(7)– H_2 , C(2)– CH_3 , C(1)–OH, C(5)–OH (beide O–H-Signale werden bei Zugabe von D_2O gelöscht); 2,5–2,5/*m*, C(4)– H_2 ; 3,25–3,45/*m*, C(5)–H; 4,35–4,60/dublettoides *m*, C(1)–H; 5,2–5,5/*m*, C(3)–H. – UV. (EtOH): leer oberhalb 220.

CrO₃-Oxydation von 5. Zur eisgekühlten Vorlage von 1,75 g (10,3 mmol) **5** in 50 ml Aceton wurde eine CrO₃/H₂SO₄/Aceton-Lösung [7] getropft bis das zunächst grünblaue Reaktionsgut konstant eine rotbraune Färbung aufwies. Man versetzte das Gemisch mit 1 ml Isopropylalkohol, dekantierte vom braunen Niederschlag ab und arbeitete mit Äther auf. Aus dem Rohprodukt wurden bei der Destillation bei 60–65°/0,02 Torr 1,73 g (95%) reines **4** erhalten.

Reaktionen mit BF₃-Äthyläther: a) Zur Vorlage von 750 mg (4,5 mmol) **2** in 100 ml Benzol wurde bei RT. rasch und unter starkem Rühren die Lösung von 554 mg (3,9 mmol) BF₃-Äthylätherat in 20 ml Benzol gegeben. Man rührte 2 Min. und versetzte die orange-rote Lösung mit 20 ml Wasser. Das gelbgrüne Reaktionsgut wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die Benzolphase aufgearbeitet. Aus der Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 isolierte man in der Reihenfolge: 160 mg (20%) Dimerisationsprodukt **9**, 241 mg (32%) Laktone **8** und 232 mg (31%) Diketon **4**. b) Zur Vorlage von 632 mg (3,8 mmol) **10** in 50 ml Benzol wurde die Lösung von 507,7 mg (3,57 mmol) BF₃-Äthylätherat in 10 ml Benzol unter starkem Rühren bei RT. gegeben. Man rührte die Lösung 10 Min. bei RT. und arbeitete analog zur Vorschrift a) auf. Aus der Chromatographie wurden 200 mg (32%) Dimer **13**, 230 mg (36%) Laktone **12** und 160 mg (25%) Diketon **11** erhalten.

1,8,8-Trimethyl-3-oxa-bicyclo[2,2,2]oct-5-en-2-on (8). Sdp. 60°/0,05 Torr; Smp. 73–75° (aus der Schmelze).

C₁₀H₁₄O₂ (166) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,31 H 8,48%

MS.: *m/e* = 167 (noch sichtbar, M⁺ + 1/C₁₀H₁₄O₂ + H), 151 (noch sichtbar), 138 (noch sichtbar), 122 (35), 111 (37), 110 (55), 107 (100), 91 (37), 82 (45), 79 (11), 77 (9), 65 (8), 53 (12), 44 (9), 41 (17), 39 (21). - IR.: 3070 *w* (Sch.), 3055 *w*, 2970 *s*, 2960 *s* (Sch.), 2930 *s*, 2910 *m*, 2845 *m* (Sch.), 2870 *s*, 1760 *s*, 1715 *w*, 1618 *m*, 1470 *m*, 1460 *m* (Sch.), 1453 *s*, 1390 *m*, 1385 *m*, 1370 *s*, 1352 *s*, 1318 *w*, 1280 *w*, 1235 *w*, 1195 *w*, 1175 *w*, 1142 *s*, 1110 *s*, 1032 *s*, 995 *s*, 980 *m*, 960 *s*, 958 *w* (Sch.), 942 *w*, 935 *m*, 910 *w*, 882 *w*, 680 *s*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,99 + 1,24 + 1,42/*s*, C(1)-CH₃ und C(8)-(CH₃)₂; 1,41/*AB*-System (teilweise verdeckt durch *s* bei 1,42), *v*_A = 1,50 und *v*_B = 1,32, *J* = 12, C(7)-H₂; 4,58/*d* × *d*, C(4)-H, *J*₁ = 5, *J*₂ = 2; 6,16/*d* × *d*, C(6)-H, *J*₁ = 8, *J*₂ = 2 (weitreichende Kopplung mit C(4)-H); 6,52/*d* × *d*, C(5)-H, *J*₁ = 8, *J*₂ = 5. - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 18,52/*q*, CH₃ an C(1); 27,06 und 28,12/*q*, (CH₃)₂ an C(8); 37,91 und 44,55/*s*, C(8) und C(1); 43,55/*t*, C(7); 82,18 + 132,15 + 136,20/*d*, C(4), C(5) und/oder C(6); 175,22/*s*, C(2). - UV. (Pentan): 228 (503).

7,7-Dideuterio-1,8,8-trimethyl-3-oxa-bicyclo[2,2,2]oct-5-en-2-on (12). Sdp. 53–55°/0,02 Torr; Smp. 64–66° (aus der Schmelze). - MS.: *m/e* = 168 (noch sichtbar, M⁺/C₁₀H₁₂D₂O₂), 153 (2), 140 (4), 139 (3), 124 (32), 111 (27), 110 (38), 109 (100), 97 (12), 94 (10), 93 (26), 92 (17), 82 (28), 81 (10), 44 (20), 43 (10), 41 (10), 39 (10); *d*₂ = 60%; *d*₁ = 38%. - IR.: 3070 *w* (Sch.), 3050 *w*, 2970 *s*, 2960 *s* (Sch.), 2930 *m*, 2900 *m*, 2870 *m*, 2210 *w*, 2160 *w*, 2120 *w*, 1755 *s*, 1705 *m*, 1618 *w*, 1470 *m*, 1460 *m* (Sch.), 1450 *m*, 1390 *m*, 1385 *m*, 1370 *s*, 1350 *s*, 1275 *w*, 1210 *w*, 1188 *w*, 1175 *w* (Sch.), 1148 *m*, 1130 *w*, 1100 *s*, 1075 *m*, 1050 *w* (Sch.) 1040 *m*, 1030 *s*, 992 *s*, 968 *s*, 950 *w*, 935 *w*, 908 *w*, 885 *w*, 865 *w*, 675 *s*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): Das Spektrum ist mit demjenigen von **8** bis auf das bei 1,41 ppm fehlende *AB*-System deckungsgleich.

Dimer 9 (vermutlich *4,4,7,12,12,15-Hexamethyl-2,10-dioxa-tricyclo[9,5,0,0^{8,9}]hexadeca-7,15-dien-6,14-dion*). Smp. 165–170° (aus Aceton).

C₂₀H₂₈O₄ (332) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 71,97 H 8,52%

MS.: *m/e* = 332 (14, M⁺/C₂₀H₂₈O₄), 317 (noch sichtbar), 314 (noch sichtbar), 183 (11), 166 (26), 150 (71), 135 (29), 122 (75), 108 (98), 107 (100), 95 (68), 91 (25), 82 (21), 69 (17), 55 (15), 53 (16), 41 (40). - IR. (KBr.): 2985 (Sch., *w*), 2960 *s*, 2925 *m*, 2850 *m*, 1675 *s*, 1660 *s*, 1465 *m*, 1452 *m*, 1435 *m*, 1388 *m*, 1375 *s*, 1368 *s*, 1355 *m*, 1340 *w*, 1325 *w*, 1310 *w*, 1300 *w*, 1280 *w*, 1245 *w*, 1222 *w*, 1170 *w*, 1140 *s*, 1125 *m*, 1102 *m*, 1080 *s*, 1030 *m*, 1010 *m*, 995 *m*, 982 *m*, 900 *w*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,03/*s*, 1,05/*s*, 1,15/singulettoides *m*, *w*_{1/2} = 1,5, C(4)-(CH₃)₂ bzw. C(12)-(CH₃)₂; 1,90/*m*, *w*_{1/2} = 4, C(7)-CH₃ und C(15)-CH₃ (weitreichende Kopplung mit C(8)-H bzw. C(16)-H); 2,50/*AB*-System, *v*_A = 2,56 und *v*_B = 2,44, *J* = 12, C(13)-H₂; 2,65/*AB*-System, *v*_A = 3,15 und *v*_B = 2,15, *J* = 14, C(5)-H₂; 3,36/*d*, C(11)-H, *J* = 9; 3,59/singulettoides *m*, *w*_{1/2} = 3, C(3)-H, *J* = 3 (weitreichende Kopplung mit C(5)-H, *J* = 0,5); 4,30/doublettoides *m*, C(1)-H, *J*₁ = 9,

$J_2 = 2$; 4,50/m, C(9)-H, $J_1 = 3$, $J_2 = 2$; 6,02/m, $w_{1/2} = 3$, C(8)-H, $J = 2$ (weitreichende Kopplung mit C(7)-CH₃, $J = 1,5$); 6,16/m, $w_{1/2} = 2$, C(16)-H, $J = 2$ (weitreichende Kopplung mit C(15)-CH₃, $J = 1,5$). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 19,26 + 21,11 + 22,76 + 23,66/q, CH₃ an C(4) und/oder an C(12); 27,86 + 29,27/q, CH₃ an C(7) und/oder an C(15); 35,07 + 35,78/s, C(4) und/oder C(12); 51,35 + 55,09/t, C(5) und/oder C(13); 72,85 + 75,88 + 78,42 + 82,05/d, C(1), C(3), C(9), C(11), v.v.; 137,25 + 138,24/s, C(7) und/oder C(15); 137,46 + 139,57/d, C(8) und/oder C(16); 201,22 + 202,01/s, C(6) und/oder C(14). - UV. (CH₂CN): 230 (28886), 330 (103).

Dimer 13 (vermutlich 5,5,13,13-Tetradeuterio-4,4,7,12,12,15-hexamethyl-2,10-dioxo-tricyclo-[9,5,0,0^{β,β'}]hexadeca-7,15-dien-6,14-dion). Smp. 150-154° (1 × aus Wasser/Äthanol umkristallisiert).

MS.: $m/e = 336$ (4, $M^+/C_{20}H_{24}D_4O_2$), 321 (noch sichtbar), 318 (noch sichtbar), 185 (10), 169 (10), 168 (20), 153 (13), 152 (45), 151 (15), 149 (35), 139 (20), 137 (23), 125 (14), 124 (54), 123 (25), 111 (20), 110 (65), 109 (100), 108 (14), 97 (42), 93 (13), 83 (12), 82 (20), 81 (10), 71 (10), 69 (10), 57 (12), 55 (10), 52 (10), 43 (34), 41 (30); $d_4 = 60\%$, $d_3 = 34\%$, $d_2 = 5\%$. - IR.: 3020 *w* (Sch.), 2980 *m* (Sch.), 2960 *m*, 2930 *m*, 2870 *m*, 2210 *w*, 2130 *w*, 1675 *s*, 1478 *m*, 1450 *m*, 1435 *w*, 1390 *m*, 1375 *m* (Sch.), 1370 *s*, 1345 *m*, 1320 *w*, 1240 *w*, 1180 *w*, 1165 *w*, 1138 *m*, 1100 *m*, 1078 *s*, 1060 *m*, 1040 *m*, 1025 *m* (Sch.), 995 *w*, 950 *w*, 905 *w*. - ¹H-NMR. (CDCl₃): **13** zeigt das gleiche Spektrum wie die nichtdeuterierte Verbindung **9** ausser den Signalen der *A*-*B*-Systeme bei 2,5 bzw. 2,65 ppm.

7,7-Dideuterio-2,6,6-trimethyl-cyclohept-2-en-1,5-dion (12). Hellgelbes Öl vom Sdp. 68°/0,02 Torr. - MS.: $m/e = 168$ (6, $M^+/C_{10}H_{12}D_2O_2$), 153 (noch sichtbar), 141 (noch sichtbar), 125 (1), 83 (28), 82 (100), 55 (13), 54 (45), 53 (9), 44 (5), 43 (7), 42 (6), 41 (7), 39 (17); $d_2 = 64\%$, $d_1 = 32\%$. - IR.: 3022 *w*, 2980 *m* (Sch.), 2960 *s*, 2922 *m*, 2900 *m* (Sch.), 2870 *m*, 2218 *w*, 2145 *w*, 2090 *w*, 1715 *s*, 1665 *s*, 1630 *m*, 1470 *m*, 1458 *m*, 1450 *s*, 1430 *m*, 1385 *s*, 1370 *s*, 1365 *m*, 1298 *m*, 1271 *s*, 1245 *m*, 1220 *w*, 1180 *m*, 1170 *w*, 1155 *w* (Sch.), 1118 *w*, 1070 *s*, 1055 *m* (Sch.), 1040 *w*, 1030 *w*, 955 *w*, 945 *w*, 932 *w*, 922 *w*, 885 *w*, 851 *w*, 675 *w*. - NMR.: Das Spektrum ist deckungsgleich mit demjenigen von **8** mit Ausnahme des *s* bei 2,79 ppm (C(7)-H₂), das hier fehlt.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung (Leitung für NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 80. Mitt.: J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, Helv. 57, 2704 (1974).
- [2] E. J. Corey & H. J. Burke, J. Amer. chem. Soc. 78, 174 (1956).
- [3] H. Hart & P. B. Lavrik, J. org. Chemistry 39, 1794 (1974).
- [4] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 55, 852 (1972).
- [5] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, Helv. 51, 1362 (1968).
- [6] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, Helv. 56, 1948 (1973).
- [7] R. S. Monson, Advanced Organic Synthesis, Academic Press, N.Y. 1971, S. 3-4.
- [8] L. A. Paquette, G. V. Meehan, R. P. Henzel & R. F. Eizember, J. org. Chemistry 38, 3250 (1973).
- [9] A. A. Bothner-By & E. Moser, J. Amer. chem. Soc. 90, 2347 (1968).