

35. Photochemische Reaktionen

86. Mitteilung [1]

Zur Photolyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on¹⁾

von **Rudolf Otto Duthaler, Regula Susanna Stingelin-Schmid** und **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

(9. IX. 75)

Photolysis of Bicyclo[3.3.1]nonan-2-one. – *Summary.* Disproportionations to the unsaturated aldehydes **2** and **3** or the ketene **4**, the secondary processes available to the acyl-alkyl biradical **b** [$X(9) = CH_2$] formed from bicyclo[3.3.1]nonan-2-one (**1**) in a primary photochemical process by α -cleavage (*Norrish* type I cleavage), were studied.

If the acyl-alkyl biradical **b** [$X(9) = CH_2$] has a lifetime sufficient to permit rotation around one or several bonds before H-transfer occurs, considerations about the energetically most favored conformations of **b** allow to deduce the following preference for intramolecular H-abstraction: at C(9) (**f** → unsaturated aldehyde **2**) > at C(3) (**i** → ketene **4**) > at C(8) (**i** → unsaturated aldehyde **3**). If H-transfer takes place very quickly, following an energetically favored small conformational change of the acyl-alkyl biradical, one expects H-abstraction at C(9) and/or C(3) to be preferred over that at C(8). These predictions were fully confirmed by the experiments.

UV. irradiation of bicyclo[3.3.1]nonan-2-one (**1**) in *n*-pentane gave a complex mixture of the unsaturated aldehyde **2** and products of further photochemical reactions of **2**: **43** and **44**, **45** and **46**, **49–52**, and **54–57** (see below). Photolysis of **1** in methanol, however, yielded 82% of **2** and 1,2% of ester **23**, the final product from ketene **4** formed by trapping of a solvent molecule.

UV. irradiation of the 9,9-dideuterio-ketone **20** confirmed the intramolecular D-abstraction at C(9) (→ unsaturated aldehyde **21**) and consequently the H-abstraction at C(9) in the sequence **1** → **2**. That either of the two H-atoms at C(9) in **1** can be abstracted was demonstrated by the photolysis of the C(9)-epimeric 9-acetoxy-bicyclo[3.3.1]nonan-2-ones **24** and **25** in methanol. In both cases the unsaturated aldehyde **26** was formed, which corresponds to abstraction of H–C(9)^{c(7)} and H–C(9)^{c(9)15}, respectively.

In separate UV. irradiation experiments it was shown that the products accompanying the unsaturated aldehyde **2** (photolysis of **1** in *n*-pentane) were formed in the following ways: diene **43** and acetaldehyde (**44**) from **2** by intramolecular γ -H abstraction followed by *Norrish* type II reaction; the spiro-alcohols **45** and **46** from **2** by intramolecular γ -H abstraction followed by ring closure to cyclobutanols; the oxetanes **49–52** by cycloaddition (*Paterno-Büchi* reaction) of acetaldehyde (**44**) to 3-methylidene-cyclohexene (**43**); the aliphatic alcohols **54–57** by addition of acetaldehyde (**44**) to *n*-pentane, *i.e.* H-abstraction from the hydrocarbon solvent followed by combination of the radicals thereby formed.

Einleitung. – Bei n, π^* -angeregten Cycloalkanonen ist die sog. α -Ketonspaltung (*Norrish* Typus I Reaktion, Spaltung einer Bindung zwischen dem die Carbonylfunktion tragenden C-Atom und einem benachbarten C_α -Atom) einer der bedeutendsten photochemischen Primärprozesse²⁾. Die dabei entstehenden Alkyl-/Acyl-Biradikale³⁾ haben mehrere Möglichkeiten für Folgereaktionen, welche stark von der Struktur der

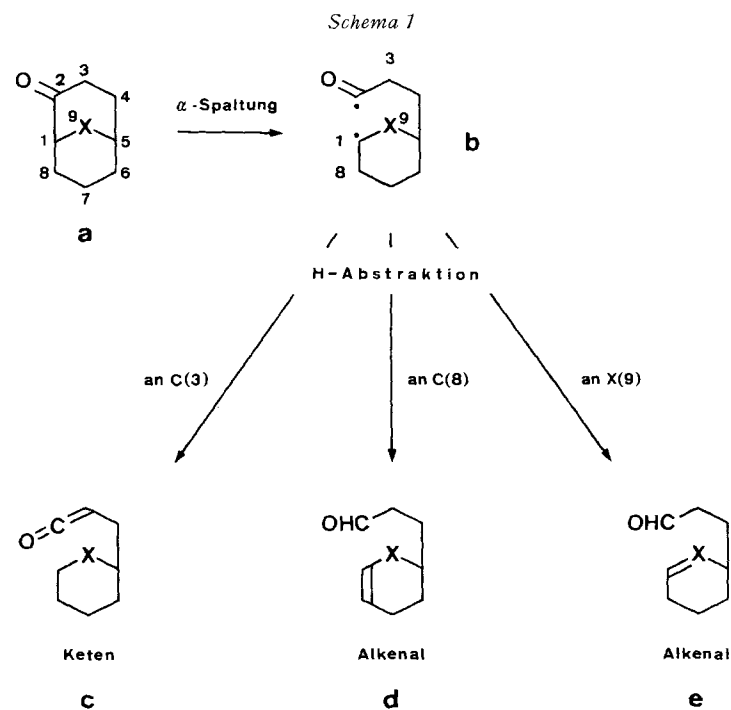
1) Über einen Teil der Resultate wurde bereits an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuchâtel (11./12. 10. 1974) berichtet.

2) Vgl. einige neuere Übersichtsartikel [2] [3] [4] und die dort angegebenen zahlreichen Literaturstellen sowie [5] [6] [7].

Substrate und den Photolysebedingungen abhängig sind, wie vor allem Rekombination, Decarbonylierung und Disproportionierung (intramolekulare H-Wanderung)

Bei der Disproportionierung kann eine intramolekulare H-Übertragung je ausgehend von einem zum andern Radikalzentrum benachbarten C-Atom sowohl zu einem Alkyl- (\rightarrow Ketenbildung) als auch zu einem Acyl-Radikal (\rightarrow Alkenalbildung) erfolgen. Diese beiden Disproportionierungsmöglichkeiten, welche vor allem bei 5- und 6-gliedrigen Cycloalkanonen auftreten⁴⁾, sind Konkurrenzreaktionen⁵⁾.

Unsere Arbeiten galten der Untersuchung von Disproportionierungen der durch UV.-Bestrahlung in einem photochemischen Primärprozess, ausgehend von Bicyclo-[3.3.1]nonan-2-onen **a**, durch α -Ketonspaltung entstehenden 1,6-Acyl-/Alkyl-Biradikale **b**. Dabei sind prinzipiell H-Abstraktionen von drei verschiedenen Zentren, nämlich C(3), C(8) und X(9) möglich. Von speziellem Interesse war: a) der mögliche Einfluss der Art (CH_2 oder Heteroatom) von X(9) auf das Verhältnis von Keten **c** zu Alkenal **d** + **e**, d.h. die Konkurrenz zwischen einer H-Abstraktion an C(3) zu einer solchen an C(8) bzw. X(9); b) bei der Alkenalbildung, die Frage nach der Selektivität



zwischen der H-Abstraktion an C(8) (\rightarrow **d**) und X(9) (\rightarrow **e**); c) an einem bestimmtem Methylene-C-Atom, die Frage nach der Selektivität der H-Abstraktion zwischen den

³⁾ Zur Definition und Beschreibung von Biradikalen vgl. u.a. [8] [9]. Zum direkten Nachweis von radikalischen Zwischenprodukten vgl. [10].

⁴⁾ Zur Sonderstellung von Vierringketonen vgl. [11].

⁵⁾ Zur Abhängigkeit der Produktbildung von der Substratstruktur (Ringgrösse und Substitution) vgl. [12].

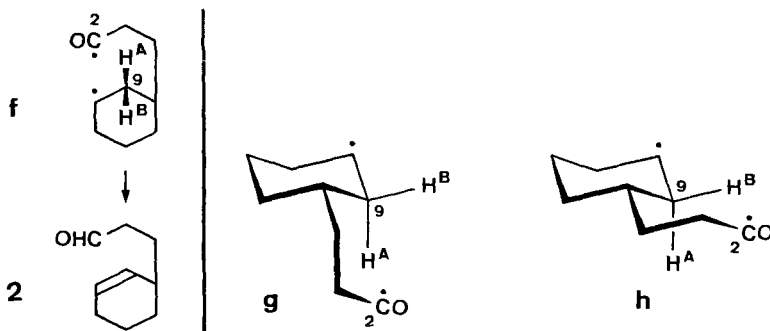
beiden möglichen H-Atomen; d) bei der Ketenbildung ($\rightarrow \mathbf{c}$), das Problem der Spezifität des Einbaus des wandernden H-Atoms an C(1).

Als Substrate verwendeten wir Bicyclo[3.3.1]nonan-2-one (\mathbf{a}) mit $X(9) = \text{CH}_2$ (vorliegende Arbeit) und $X(9) = \text{O}$ [13]⁶⁾. Für \mathbf{a} mit $X(9) = \text{CH}_2$ ($\mathbf{1}$) sind *a priori* alle drei oben erwähnten H-Abstraktionen möglich. Jede führt zu einem bestimmten der drei konstitutionsisomeren Produkte, nämlich die an C(3) zu Keten \mathbf{c} , die an C(8) zu Alkenal \mathbf{d} und jene an X(9) zu Alkenal \mathbf{e} . Für die Produktverteilung können verschiedene Faktoren verantwortlich sein, z.B. a) prinzipielle Unterschiede zwischen der Keten- und Alkenalbildung, b) energetische Unterschiede zwischen den zu entsprechenden Übergangszuständen (ÜZ) führenden, reaktiven Konformationsisomeren des (Acyl-alkyl)-Biradikals \mathbf{b} , falls letzteres eine genügende Lebensdauer besitzt, welche Konformationsänderungen durch Rotation um eine oder mehrere Bindungen ermöglicht bevor eine intramolekulare H-Übertragung stattfindet, c) rasche Abstraktion des durch eine energetisch günstige Konformationsänderung des (Acyl-alkyl)-Biradikals zuerst angebotenen H-Atoms.

Bezüglich b) werden im folgenden je die energetisch günstigsten Konformationen jeder der drei Gruppen von (Acyl-alkyl)-Biradikalen diskutiert, bei welchen eine H-Abstraktion erfolgen kann⁷⁾. Die Gruppeneinteilung erfolgt aufgrund der drei möglichen konstitutionsisomeren Folgeprodukte \mathbf{c} , \mathbf{d} und \mathbf{e} . Da Konfigurationsänderungen an den radikalischen C-Atomen im Vergleich zu Konformationsänderungen der ganzen Molekeln energetisch bestimmt von untergeordneter Bedeutung sind, werden die allgemein als planar oder zumindest als annähernd planar zu beschreibenden (vgl. [9]) Radikalzentren einfachheitshalber tetraedrisch gezeichnet.

Bezüglich einer H-Abstraktion an C(9) ($\mathbf{f} \rightarrow \mathbf{2}$) stehen zwei Konformationen im Vordergrund; \mathbf{g} : ein Sessel/Sessel-*cis*-Decalin, Sechsring-Übergangszustand, Abstraktion von H^{A} , und \mathbf{h} : ein Sessel/Sessel-*trans*-Decalin, Sechsring-Übergangszustand, Abstraktion von H^{B} .

Schema 2

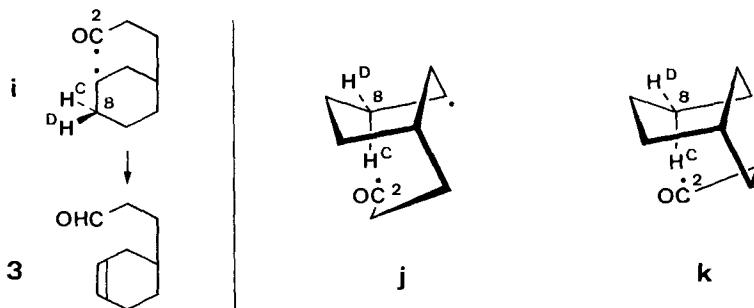


6) Eine andere Reaktivität als α -Ketonspaltung beobachtet man bei der Photolyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-onen (\mathbf{a}), sowohl mit $X(9) = \text{S}$ (Charge-Transfer-Anregung, $(\text{C}_\alpha\text{-S})$ -Spaltung: *Padwa & Battisti* [14] sowie eigene Arbeiten [15]) als auch mit $X(9) = \text{SO}$ (Stereo-mutation: eigene Arbeiten [16]).

7) Über weitere photochemische α -Ketonspaltungen von Cycloalkanonen, welche ebenfalls Untersuchungen über das konformationelle Verhalten von biradikalischen Zwischenprodukten ermöglichen, vgl. u.a. [17].

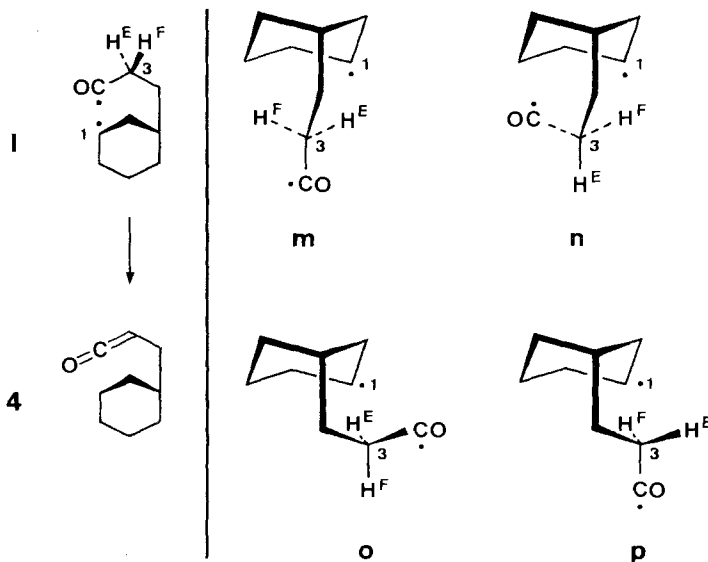
Bei einer H-Abstraktion an C(8) (**i** → **3**) sind ebenfalls zwei sich jedoch nur geringfügig unterscheidende Konformationen zu diskutieren, **j** und **k**: je ein Bicyclo[4.2.2]-decan, Achtring-Übergangszustand, nur Abstraktion von H^C möglich, Ring mit Alkylradikal in Wannenform.

Schema 3



Vier Konformationen sollten bei einer H-Abstraktion an C(3) (**1** → **4**) in Betracht gezogen werden, zwei Sessel/Sessel-Bicyclo[3.3.1]nonane, je Sechsring-Übergangszustand; **m**: Abstraktion von H^E und **n**: Abstraktion von H^F, sowie zwei Sessel/Wanne-Bicyclo[3.3.1]nonane, je Sechsring-Übergangszustand; **o**: Abstraktion von H^E und **p**: Abstraktion von H^F.

Schema 4

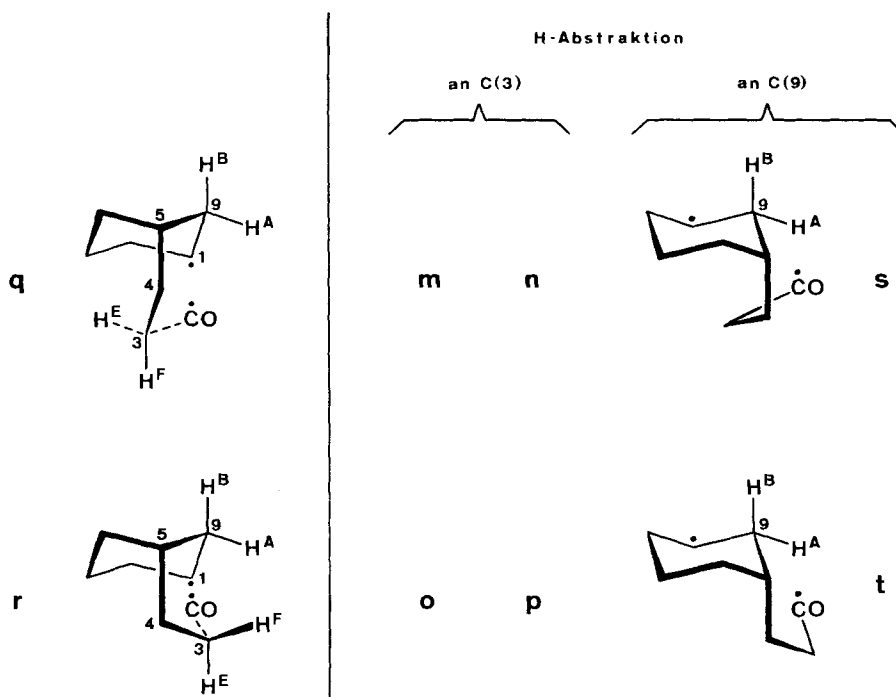


Die oben beschriebenen unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen und Ringgrößen lassen markante Energiedifferenzen zwischen den zu konstitutionsisomeren Produkten führenden, reaktiven konformationsisomeren (Acyl-alkyl)-Biradikalen erwarten, weshalb bei dem photochemisch aus Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) erzeugten

(Acyl-alkyl)-Biradikal **b** [$X(9) = CH_2$] eine H-Abstraktion eher an X(9) als an C(3) und eher an C(3) als an C(8) erfolgen sollte⁸⁾.

Zu c): Energetisch günstige, d.h. nur geringen Strukturänderungen entsprechende, konformative Änderungen der (Acyl-alkyl)-Biradikale **q** [Edukt: (Sessel-Sessel)-Konformation] oder **r** [Edukt: (Sessel-Wanne)-Konformation] werden z.B. durch Drehung der Acylradikal-Kette um die Bindungen C(3)–C(4) oder C(4)–C(5) bewirkt: **q** → **m** und **n** [H-Abstraktion an C(3)] sowie **s** [H-Abstraktion an C(9)] bzw. **r** → **o** und **p** [H-Abstraktion an C(3)] sowie **t** [H-Abstraktion an C(9)]. Da für eine

Schema 5

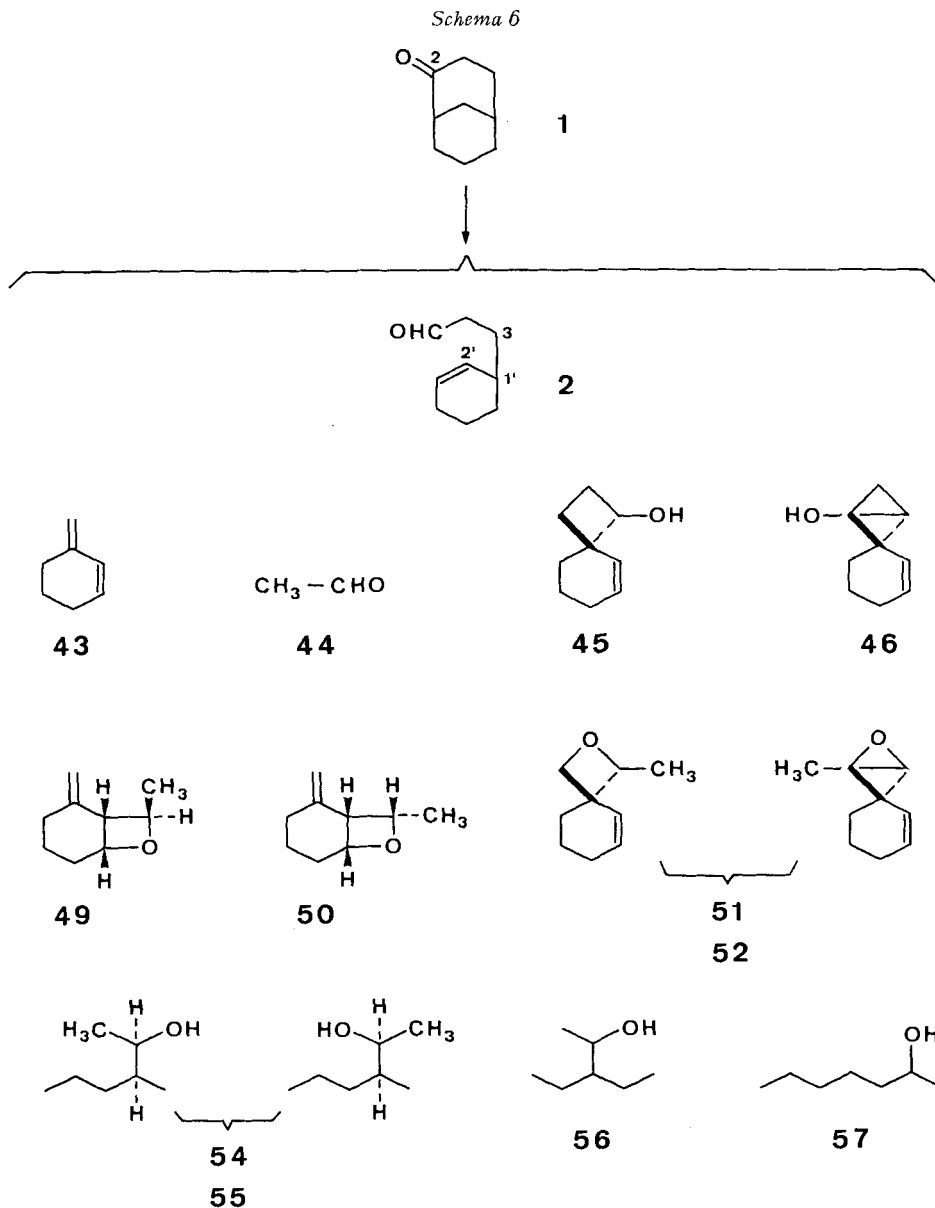


H-Abstraktion an C(8) energetisch bedeutend ungünstigere Konformationsänderungen erforderlich sind, ist bei einer raschen H-Übertragung eine H-Abstraktion eher an C(3) und/oder C(9) als an C(8) zu erwarten.

1. UV.-Bestrahlungen von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-onen. – Über die Photolyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) berichteten bereits 1970 *Kato et al.* [18]:

⁸⁾ Es ist folgendes zu beachten: Bei den H-Abstraktionen an C(8) (→ Alkenal **3**) und an C(9) (→ Alkenal **2**) handelt es sich in beiden Fällen je um eine Abstraktion eines H-Atoms an einem C-Atom in α -Stellung zu einem Alkylradikal durch das gleiche Acylradikal, weshalb diese beiden Fälle besonders gut vergleichbar sind. Die H-Abstraktion an C(3) (→ Keten **4**) entspricht hingegen einer H-Abstraktion an einem C-Atom in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe durch ein Alkylradikal.

Irradiation⁹⁾ of bicyclo[3.3.1]nonan-2-one (**1**) also resulted in rearrangement which was initiated by α -cleavage. When a 1% *n*-hexane solution of **1** was irradiated for 12 hr (66% conversion), 3-(3-cyclohexenyl)propanal (**3**) was obtained exclusively in 66% yield. The formation of **3** indicates that hydrogen abstraction by carbonyl carbon of the diradical occurs at C(8) rather than at C(9). Additionally **3** was shown



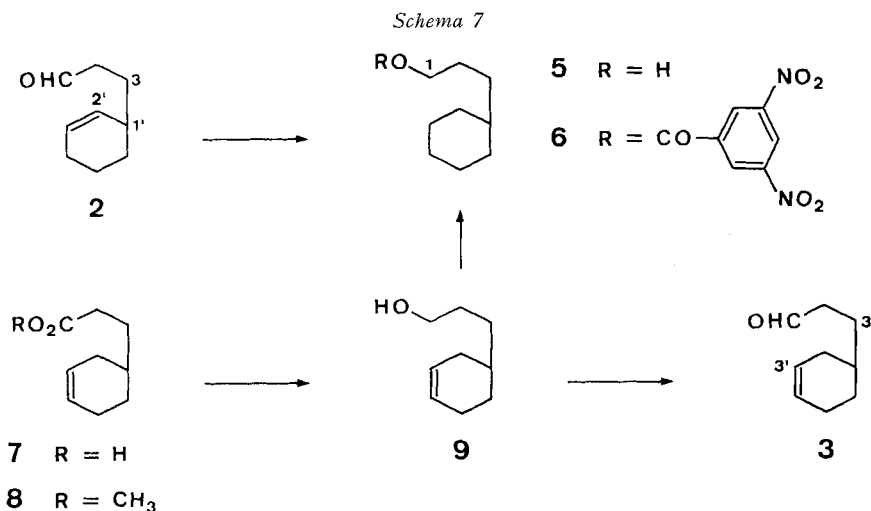
⁹⁾ 300 W Hg-Hochdrucklampe, Pyrex-Gefäße, N_2 -Atmosphäre.

to be photostable and the attempt to obtain an oxetane through the intramolecular photocyclo addition of **3** was unsuccessful¹⁰⁾.

Diese beschriebene Bevorzugung einer H-Abstraktion an C(8) gegenüber einer solchen an C(9) steht somit im Widerspruch zu unserer oben abgeleiteten Voraussage, $C(9) > C(8)$. *Kato et al.* [18] müssen aber offenbar dem Photoprodukt eine falsche Struktur¹⁰⁾ zugeordnet haben, denn aus eigenen analogen Versuchen, die unten beschrieben werden, ergibt sich eindeutig, dass bei der UV.-Bestrahlung von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) das erwartete Alkenal **2** [H-Abstraktion an C(9)] und nicht das Alkenal **3** [H-Abstraktion an C(8)] gebildet wird.

Photolysen¹¹⁾ von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) in *n*-Pentan ergaben, je nach Reaktionsdauer, Gemische unterschiedlicher Zusammensetzungen¹²⁾ von Alkenal **2** und daraus gebildeter Folgeprodukte¹³⁾ wie Dien **43** und Acetaldehyd (**44**) (intramolekulare H_γ -Abstraktion, *Norrish* Typus II Reaktion), die Spiroalkohole **45** und **46** (intramolekulare H_γ -Abstraktion, Cyclobutanbildung), die Oxetane **49–52** [photochemische Cycloaddition zwischen Dien **43** und Acetaldehyd (**44**)], sowie die offenkettigen Alkohole **54–57** [Addition von Acetaldehyd (**44**) an das Lösungsmittel *n*-Pentan].

Die Konstitution des primären Photoprodukts Alkenal **2** wurde folgendermassen bestimmt: Behandlung von **2** mit H_2 /Raney-Nickel lieferte zu 75% 3-Cyclohexylpropanol (**5**) [20], welches auch als dessen 3,5-Dinitrobenzoat **6** [20] charakterisiert



¹⁰⁾ Die Autoren geben keine experimentelle Beschreibung der Versuche. Zur Identifizierung von **3** wird auf eine Arbeit von *Brown et al.* [19] verwiesen, in welcher lediglich der Sdp. und der Brechungsindex n_D^{20} von **3** sowie der Smp. von dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon angegeben sind.

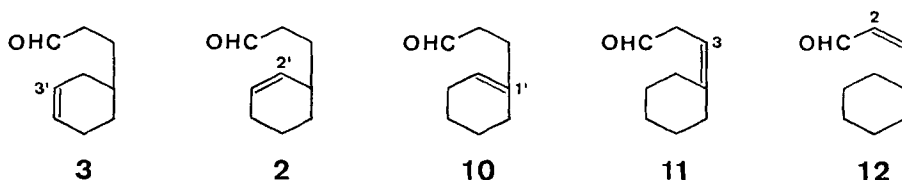
¹¹⁾ Falls nicht anders erwähnt: 1proz. Lösung, Argon-Atmosphäre, 125 W Hg-Mitteldrucklampe, Pyrex-Gefässe.

¹²⁾ Zur Beschreibung eines repräsentativen Versuchs, vgl. exper. Teil.

¹³⁾ Auf die photochemischen Folgereaktionen von Alkenal **2** sowie der daraus gebildeten Verbindungen wird speziell im Abschnitt 2 eingegangen.

wurde. Der gesättigte Alkohol **5** wurde zudem auf unabhängigem Weg aus der ungesättigten Säure **7** [21] hergestellt. Veresterung von **7** mit Diazomethan (\rightarrow **8**), gefolgt von LiAlH_4 -Reduktion in Äther, ergab den ungesättigten Alkohol **9** [22], welcher durch Behandlung mit $\text{H}_2/\text{Raney-Nickel}$ ebenfalls zum 3-Cyclohexyl-propanol (**5**) umgewandelt wurde. Das entsprechende 3,5-Dinitrobenzoat war identisch mit dem aus **2** dargestellten **6**. Das aus Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) photochemisch erhaltene Alkenal muss somit eine der Konstitutionen **2**, **3**, **10**, **11** oder **12** aufweisen. Aufgrund

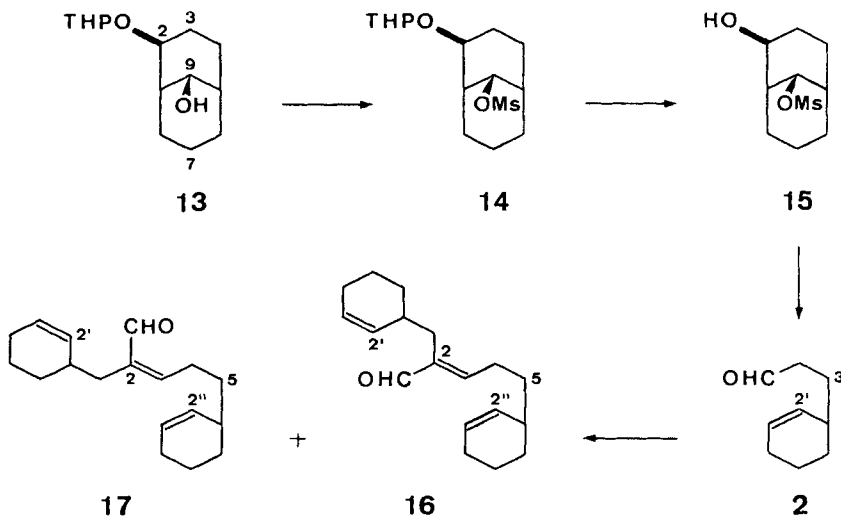
Schema 8



von Spektraldaten [disubstituierte, mit der Aldehydgruppe nicht in Konjugation stehende Doppelbindung, vgl. u. a. IR. (fl.): 3020, 2710, 1733, 1652¹⁴). NMR. (CDCl_3): 5,54/*d* und 5,72/*d*, $J_{2',3'} = 11$ ($W^{1/2}$ je ca. 4 bzw. je ca. 7), H-C(2') und H-C(3') sowie 9,76/*t*, $J_{1,2a}$ und $J_{1,2b}$ je 1,5, H-C(1)¹⁴] können zwar **10**, **11** und **12** ausgeschlossen werden, jedoch ist eine eindeutige Konstitutionszuordnung (**2** oder **3**) schwierig.

Aus diesem Grund wurden die beiden Alkenale **2** und **3** je auf unabhängigem Weg hergestellt. Umsetzung von *exo*-2-(2'-Tetrahydropyranoxy)-9^{C(7)}-hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan (**13**)¹⁵ [23] mit Methansulfonylchlorid in Pyridin lieferte zu 93% das

Schema 9



¹⁴) Die IR.-Absorptionsbanden sind in cm^{-1} angegeben, die NMR.-Signale in δ -Werten (ppm), J (Kopplungskonstanten) in Hz; für weitere Angaben siehe «Allgemeine Bemerkungen» im exper. Teil.

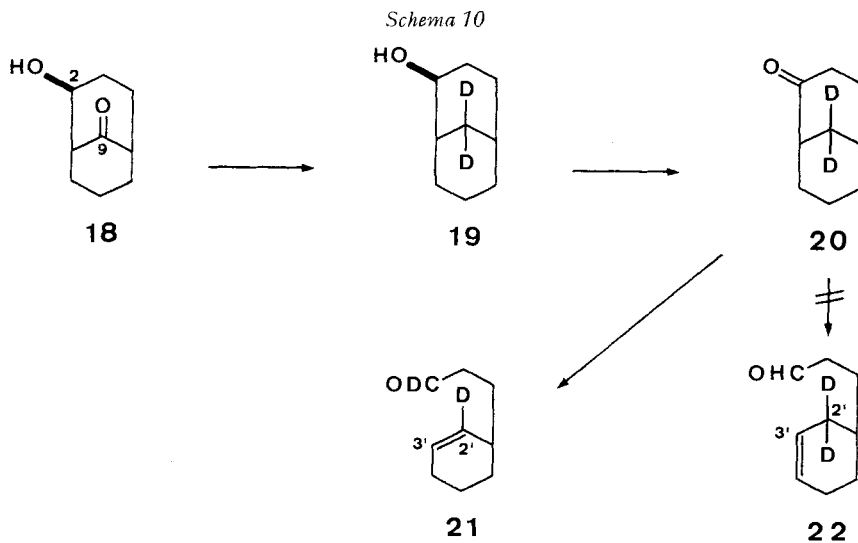
¹⁵) Mit den hochgestellten Indices C(3) werden diejenigen Substituenten an C(9) bezeichnet, die gegen C(3) hin, und mit den Indices C(7) jene, welche gegen C(7) hin orientiert sind.

entsprechende C(9)-Mesylat **14** nebst 5% *exo*-2-Hydroxy-9C(7)-mesylat **15**. Letzteres entstand quantitativ bei Behandlung von **14** mit Methansulfonsäure in Methanol. Zum gewünschten Alkenal **2** gelangte man durch Erwärmen von **15** in einer K₂CO₃-Lösung. Die dabei in kleinen Mengen ebenfalls anfallenden Verbindungen **16** und **17** (Aldolkondensations-Folgeprodukte des Alkenals **2**) können auch als Gemisch (78,5%, Verhältnis 77:1,5) aus **2** hergestellt werden.

Das isomere Alkenal **3** erhielt man durch Oxydation des ungesättigten Alkohols **9** (Schema 7) mittels Pyridin/SO₃-Komplex in (CH₃)₂SO/Et₃N [IR.(CCl₄): 3025, 2710, 1728, 1652. NMR.(CDCl₃): 5,45–5,85/*m* (*W*¹/₂ *ca.* 4), H-C(3') und H-C(4'); 9,76/*t*, *J*_{1,2a} und *J*_{1,2b} je 1,5, H-C(1)].

Ein Vergleich des photochemischen Primärproduktes mit den beiden wie oben beschrieben dargestellten Aldehyden **2** und **3** sowie auch ein Vergleich der entsprechenden Semicarbazone ermöglichte es schliesslich, dem Photoprodukt eindeutig die Alkenal-Struktur **2** zuzuordnen.

Zum Beweis, dass das Alkenal **2** wirklich durch eine H-Abstraktion an C(9) des intermediären Acyl-/Alkyl-Biradikals **b** [X(9) = CH₂] entstanden ist und nicht durch eine H-Abstraktion an einem andern C-Atom [z. B. an C(8)], gefolgt von einer Doppelbindungsverschiebung, synthetisierten und bestrahlten wir das an C(9) dideuterierte Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on **20**. Zu dessen Herstellung verwendeten wir *exo*-2-Hydroxybicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**18**) [23]. Behandlung des entsprechenden Tosylhydrazons



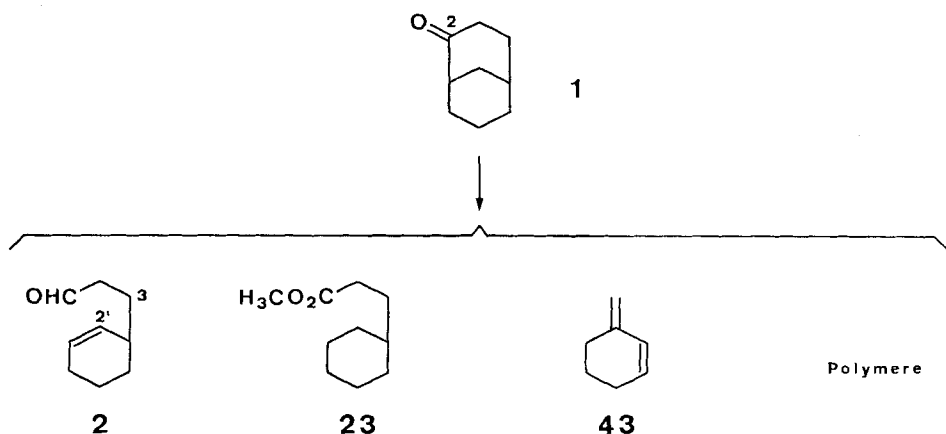
mit NaBD₄/CH₃OD (vgl. [24]) lieferte zu 70% den 9,9-Dideuterio-alkohol **19** [IR.-(CCl₄): 3630, 2195, 2170, 2100], welcher mit CrO₃/Pyridin in CH₂Cl₂ zum Keton **20** [IR.(CCl₄): 2195, 2165, 2100, 1712] oxydiert wurde. UV.-Bestrahlung¹¹) von **20** in *n*-Pentan ergab u. a. *ca.* 20% eines Alkenals, dem aufgrund der spektroskopischen Daten eindeutig die Struktur **21** zugeordnet werden konnte. Im Vergleich zum entsprechenden undeuterten Alkenal **2** fehlen bei **21** im IR.(CCl₄) die Absorptionsbande bei 2710 (CH-Streckschwingung von -CHO) und im NMR.(CDCl₃) sowohl bei

5,54 das Signal von H-C(2') als auch bei 9,76 dasjenige von H-C(1). Eine H-Abstraktion an C(8) in **20** hätte zum Alkenal **22** führen müssen.

Die obigen Resultate bestätigen somit für eine Alkenalbildung voll die vorausgesagte Bevorzugung einer H-Abstraktion an C(9) gegenüber einer an C(8)⁸.

Die ebenfalls erwartete Präferenz einer H-Abstraktion an C(9) (→ Alkenal **2**) gegenüber einer solchen an C(3) (→ Keten **4**), sowie an letzterem gegenüber einer an C(8) (Alkenal **3**), konnte schliesslich durch Photolyse des Ketons **1** in Methanol bestätigt werden. Man erhielt 82% des Alkenals **2** und 1,2% des Esters **23**¹⁶ (Folgeprodukt des Ketens **4** durch Methanol-Anlagerung) nebst noch kleineren Mengen des Diens **43** und Polymeren. Letzterer Versuch eröffnet zudem einen präparativen Zugang zum Alkenal **2**, welches, im Gegensatz zu Versuchen in *n*-Pentan, in Methanol wegen Halbacetalbildung photostabil ist.

Schema 11



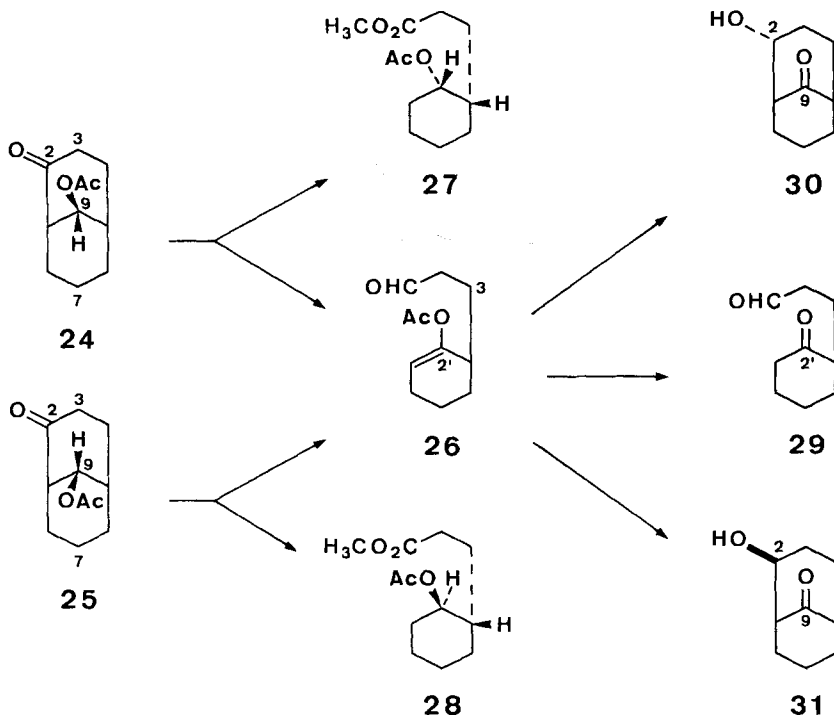
Die Frage der Selektivität der H-Abstraktion an C(9) (→ Alkenal **2**), d. h. ob H^A (vgl. **g**) oder H^B (vgl. **h**) bevorzugt oder gar ausschliesslich abstrahiert wird, ist in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht worden. Hingegen zeigen UV.-Bestrahlungen¹¹ der beiden an C(9) epimeren 9-Acetoxy-bicyclo[3.3.1]nonan-2-one **24** [23] und **25** [23] in Methanol, dass sowohl das eine als auch das andere H-Atom an C(9) überhaupt abstrahiert werden kann. In beiden Fällen wurde nämlich u. a. das Alkenal **26** gebildet, was einer Abstraktion von H-C(9)^{C(7)} bzw. H-C(9)^{C(3)} entspricht. Zufälligerweise ist je das Verhältnis von Alkenal [H-Abstraktion an C(9)] zu Keten [H-Abstraktion an C(3)] ungefähr gleich gross: **24** → 40–50% **26**, inklusive Folgeprodukte **29** und **30**,

¹⁶) Zur Identifikation wurde **23** auch aus dem oben erwähnten ungesättigten Ester **8** durch katalytische Hydrierung hergestellt.

Schema 12



Schema 13



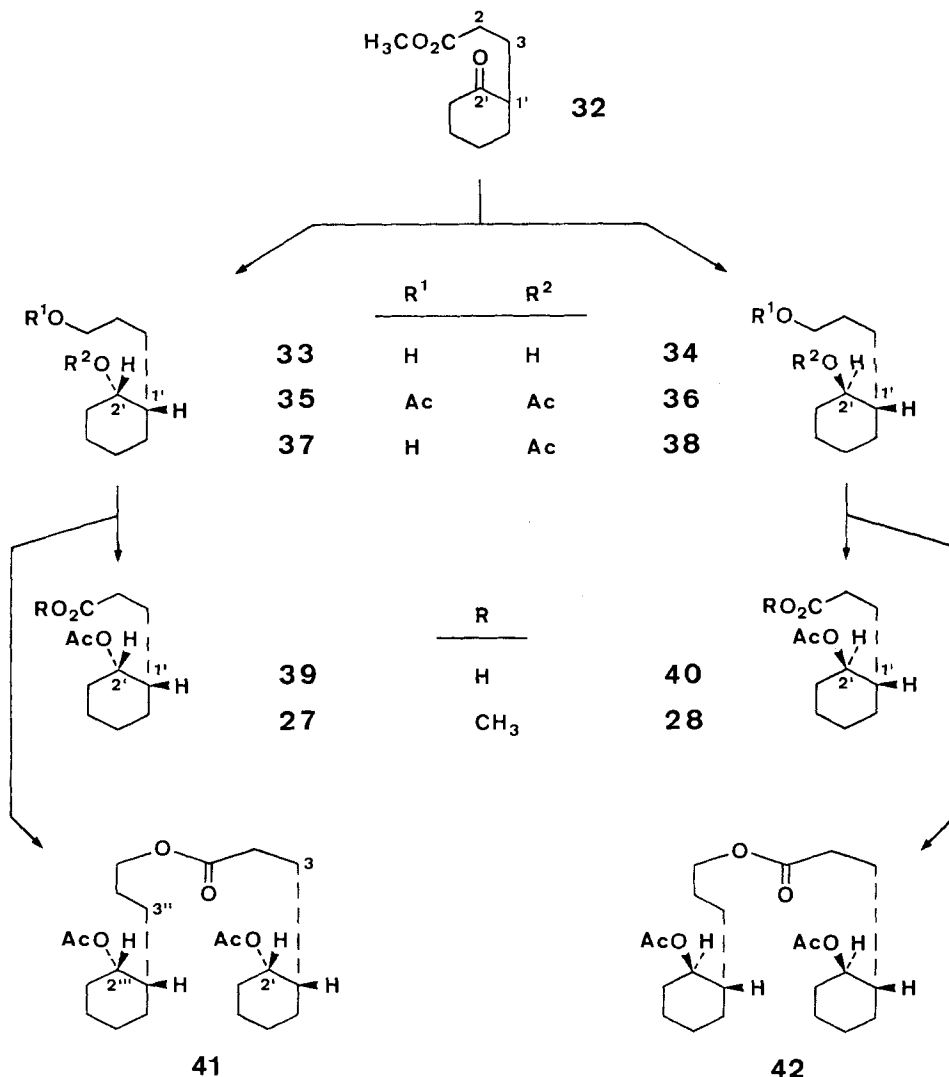
sowie 3–4% **27**; **25** → ca. 50% **26** sowie ≤1% **28**. Eine Aussage über die Selektivität der H-Abstraktion an C(9) bei der Photolyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) kann aus obigen Resultaten jedoch nicht abgeleitet werden, da durch die Einführung der 9-Acetoxygruppen neue Parameter zu berücksichtigen sind.

Die Zuordnung der Strukturen für die aus den 9-Acetoxy-ketonen **24** und **25** gebildeten Produkte erfolgte anhand spektroskopischer Daten sowie chemischer Verknüpfungen. Das Alkenal **26** [IR. (CCl₄): 3025 br., 2720, 1755, 1733, 1688. NMR. (CCl₄): 2,09/s, H₃C–COO–C(2'); 5,29/t, *J*_{3',4'a} und *J*_{3',4'b} je ca. 4 (ferner *J*_{1',3'} ca. 1,5, H–C(3'); 9,67/t, *J*_{1,2a} und *J*_{1,2b} je ca. 1,5, H–C(1)] war u. a. auch durch dessen Folgeprodukte **29** und **30** begleitet. Unabhängige Behandlung von **26** mit einer K₂CO₃-Lösung führte hauptsächlich (74,5%) zum Keto-aldehyd **29** [23] [25] sowie zu den beiden an C(2) epimeren Aldol-Kondensationsprodukten, den Hydroxy-ketonen **30** (16%) [23] und **31** (ca. 4%) [23].

Die beiden Ester **27** [IR. (CCl₄): 1740. NMR. (CDCl₃): 2,08/s, H₃C–COO–C(2'); 3,68/s, H₃C–O–C(1); 5,01/m (*W*^{1/2} ca. 9), H–C(2')] und **28** [IR. (CCl₄): 1740. NMR. (CDCl₃): 2,07/s, H₃C–COO–C(2'); 3,69/s, H₃C–O–C(1); 4,35–4,65/m, H–C(2')] wurden auf unabhängigem Weg ausgehend vom Keto-ester **32** [26] [27] hergestellt. Dessen LiAlH₄-Reduktion führte zu einem 1:3-Gemisch der Diole **33** [IR. (CHCl₃): 3625, 3420] und **34** [IR. (CHCl₃): 3625, 3400], welches säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt wurde. Die Diole **33** und **34** wurden einzeln acetyliert (→ Diacetat **35** bzw. **36**) und anschliessend partiell basisch hydrolysiert [→ Monoacetat **37** {IR.

(CCl_4): 3650, 3480 br., 1739. NMR. (CCl_4): 2,00/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}-\text{C}(2')$; 3,3-3,7/m ($W^{1/2}$ ca. 14), $\text{H}_2-\text{C}(1)$; 5,03/m ($W^{1/2}$ ca. 8), $\text{H}-\text{C}(2')$ } bzw. Monoacetat **38** {IR. (CCl_4): 3645, 3500 br., 1737. NMR. (CDCl_3): 2,07/s, $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}-\text{C}(2')$; 3,5-3,75/m, $\text{H}_2-\text{C}(1)$; 4,3-4,7/m, $\text{H}-\text{C}(2')$ }. Jones-Oxydation von **37** führte je nach Versuchsanordnung entweder ausschliesslich zur entsprechenden Säure **39** oder zu einem Gemisch von **39**

Schema 14



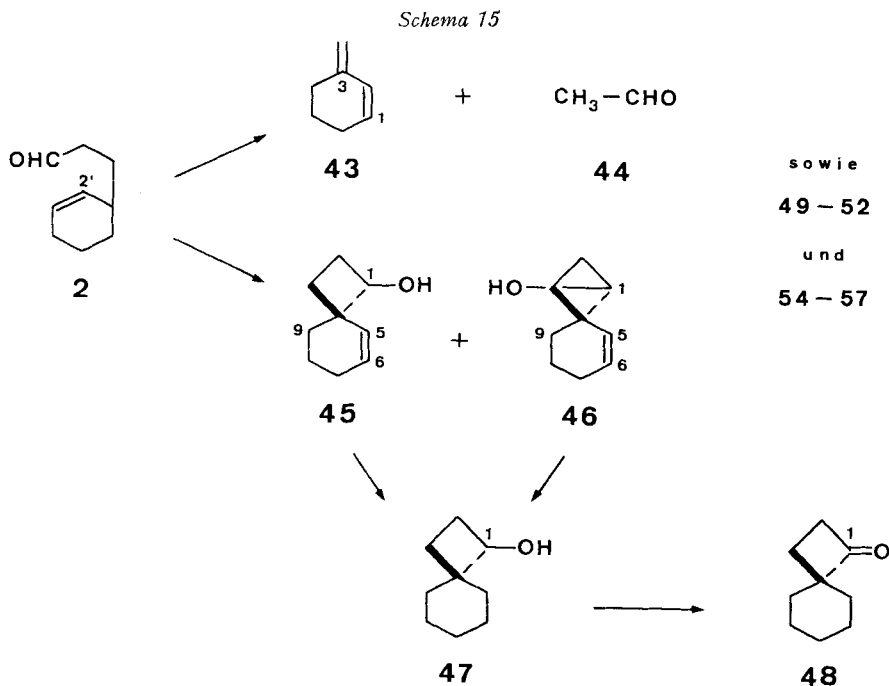
und dem aus **39** und dem Alkohol **37** gebildeten Ester **41**. Behandlung der Säure **39** mit Diazomethan lieferte schliesslich den aus der Photolyse von **24** erhaltenen Ester **27**.

Durch analoge Reaktionsfolge konnte der primäre Alkohol **38** entweder ausschliesslich zur Säure **40** oxydiert oder zu einem Gemisch derselben und dem aus **40** und dem Alkohol **38** gebildeten Ester **42** umgewandelt werden. Umsetzung der Säure **40** mit Diazomethan ergab den bereits bei der UV.-Bestrahlung von **25** erhaltenen Ester **28**.

2. Photochemische Folgereaktionen. – Die bei der Photolyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) in *n*-Pentan (vgl. Abschnitt 1) auftretenden photochemischen Folgereaktionen wurden durch gesonderte UV.-Bestrahlungsversuche sowohl von **2** als auch von den daraus gebildeten Verbindungen **43** und **44** überprüft.

2.1. *UV.-Bestrahlung von 3-(Cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd (2).* Bei der Photolyse des Alkenals **2** in *n*-Pentan¹¹⁾, welche in Abwesenheit des offenbar als Sensibilisator wirkenden Bicyclo[3.3.1]nonan-2-ons (**1**) relativ langsam verlief, wurden bei einem 95proz. Umsatz 43% der erhaltenen Produkte identifiziert: 18,5% als 3-Methylen-cyclohexen (**43**) [28]¹⁷⁾, 7,4% als Spiroalkohol **45** und 4,2% als Spiroalkohol **46**, 7,6% als Gemisch der Oxetane **49**, **51** und **52**¹⁸⁾ und 1,2% als Oxetan **50**¹⁸⁾ sowie 4,1% als Gemisch der aliphatischen Alkohole **54–57**¹⁹⁾.

Die Verbindungen **43–46** stellen primäre Photoprodukte dar. Aus dem durch eine H-Übertragung von C(1') (γ -C-Atom) an das O-Atom des angeregten Aldehyds **2**



¹⁷⁾ Der gleichzeitig gebildete Acetaldehyd (**44**) wurde einerseits am Geruch erkannt, andererseits als dessen Addukte an **43**¹⁸⁾ und an *n*-Pentan¹⁹⁾ nachgewiesen.

¹⁸⁾ Zur Bildung von **49–52** vgl. die gesonderte UV.-Bestrahlung eines Gemisches von 3-Methylen-cyclohexen (**43**) und Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan, Abschnitt 2.2.

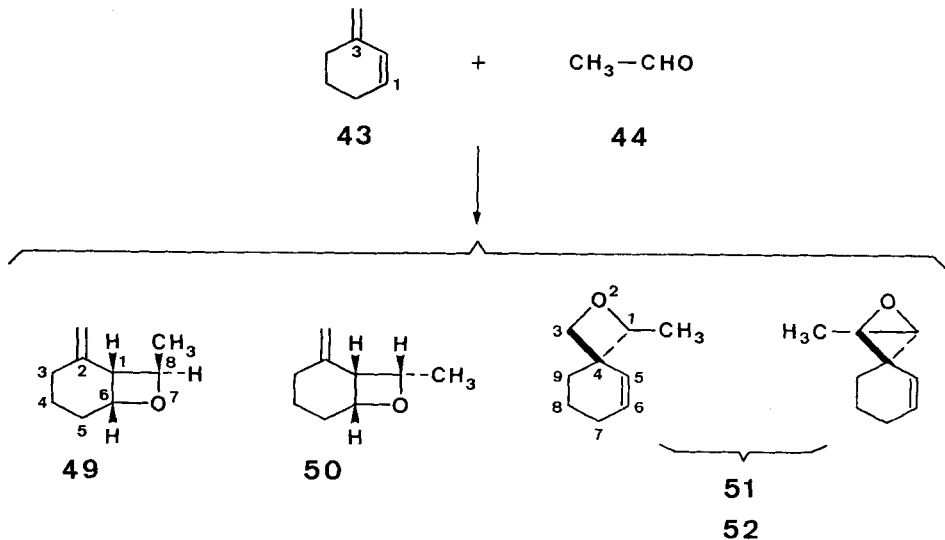
¹⁹⁾ Zur Bildung von **54–57** vgl. die gesonderte UV.-Bestrahlung von Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan, Abschnitt 2.3.

ausgebildeten Biradikals entstehen einerseits in einer *Norrish* Typus II-Spaltung das Olefin **43** und der Aldehyd **44** (letzterer vorgängig als dessen Enol) und andererseits durch Ringschluss die Cyclobutane **45** und **46**²⁰).

Die neuen Verbindungen **45** und **46** wurden folgendermassen identifiziert: Reduktion der Doppelbindung in **45** bzw. **46** lieferte den gleichen gesättigten Alkohol **47** [IR. (CCl₄): 3630, 3360 br. NMR. (CDCl₃): 3,7–4,0/*m*, H-C(1)]. Anschliessende Oxydation mit CrO₃/Pyridin-Komplex in CH₂Cl₂ führte zum bekannten Spiro[3.5]-nonan-1-on (**48**) [IR. (CCl₄): 1775] [30]. Mit dieser chemischen Verknüpfung konnte gezeigt werden, dass es sich bei den beiden Spiroalkoholen **45** und **46** um zwei diastereomere Enantiomerenpaare handeln muss. Die Zuordnung der Konfiguration an C(1) in **45** und **46** basiert auf NMR.-Spektraldaten. Bei Zugabe vergleichbarer Mengen des Verschiebungsreagens Eu(dpm)₃ beobachtet man bei **45** eine grössere Verschiebung des Signals von H-C(5) nach tieferem Feld als bei **46** (vgl. exper. Teil). Die stärkere Beeinflussung begründet sich durch den kleineren Abstand zwischen der O-Funktion an C(1) bzw. des komplexierenden Eu(dpm)₃ an derselben, und H-C(5), weshalb **45** die räumliche Anordnung HO-C(1)^{C(5)21} und **46** HO-C(1)^{C(9)21} zugeordnet wird.

2.2. UV.-Bestrahlung eines Gemisches von 3-Methylen-cyclohexen (**43**) und Acetaldehyd (**44**). Photolyse eines Gemisches von Dien **43** und Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan¹¹) lieferte bei 93proz. Umsatz 20,6% eines gas-chromatographisch auftrennbaren Gemischs der drei Oxetane **49**, **51** und **52** im Verhältnis von 45,5:11:43,5 sowie 2,9% des Oxetans **50**. Die Bildung von **49–52** wurde einerseits durch Polymerisation der

Schema 16



sowie **54–57** und Polymere

²⁰) Über intramolekulare γ -H-Übertragungen (Typus II-Photoeliminierung und -Photocyclisierung) vgl. [29] sowie [2] [3] [4] [6] [7].

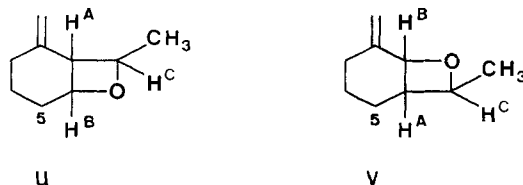
²¹) Mit den hochgestellten Indices C(5) werden diejenigen Substituenten an C(1) bezeichnet, die gegen C(5) hin, und mit den Indices C(9) jene, welche gegen C(9) hin orientiert sind.

Edukte und andererseits durch Reaktion von Acetaldehyd (**44**) mit dem Lösungsmittel (\rightarrow **54–57**¹⁹) konkurrenziert. Die Oxetane **49–52** sind Produkte einer Photocycloaddition²² der Carbonylverbindung **44**, entweder an die endocyclische Doppelbindung des Diens **43** (\rightarrow zwei Diastereomere, **49** und **50**, Verhältnis 77:23) oder an dessen exocyclische Doppelbindung [\rightarrow zwei C(1)-Epimere, **51** und **52**, Verhältnis 76:24].

Die Strukturzuordnungen für **49–52** erfolgten mittels spektroskopischer Daten. In den Massenspektren zeigen alle vier Verbindungen die für Oxetane charakteristische Abspaltung von Acetaldehyd ($M^+ - 44$), zudem **51** und **52** noch jene von Formaldehyd ($M^+ - 30$). Bei den beiden Oxetanen **49** und **50** erkennt man sowohl in den IR.-Spektren (CCl_4 : 3080 und 1642 bzw. 3080 und 1637) als auch in den NMR.-Spektren [CCl_4 : 4,60/*m* und 4,68/*m* ($W^{1/2}$ je ca. 5) bzw. 4,58/*m* und 4,96/*m* ($W^{1/2}$ je ca. 5)] je die exocyclische Doppelbindung, bei **51** und **52** hingegen je die endocyclische Doppelbindung [IR. (CCl_4): je 3020 und 1645. NMR. (CCl_4): 5,70/*d*, $J_{5,6} = 10$ (ferner $J_{6,7a}$ und $J_{6,7b}$ je 3), H-C(6), und 5,88/*d*, $J_{5,6} = 10$ ($W^{1/2}$ je ca. 4), H-C(5); bzw. 5,79/*d*, $J_{5,6} = 10,5$ (ferner $J_{6,7a}$ und $J_{6,7b}$ je 3), H-C(6), und 5,99/*d*, $J_{5,6} = 10,5$ ($W^{1/2}$ je ca. 4,5), H-C(5)].

Für die Oxabicyclo[4.2.0]octane **49** und **50** sind somit die Konstitutionen **u** und **v** in Betracht zu ziehen. Aufgrund der relativen Stabilitäten der beiden möglichen bi-

Schema 17



radikalischen Zwischenprodukte (stabilisiertes Allylradikal \rightarrow **u**, oder im Vergleich dazu nicht stabilisiertes Alkylradikal \rightarrow **v**) ist sowohl für **49** als auch für **50** je die Konstitution **u** zu erwarten, was durch NMR.-Daten bestätigt wird. Aufgrund chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten muss für die drei H-Atome (H^A , H^B und H^C) am Oxetanring folgende Zuordnung getroffen werden: H^B und H^C je an einem der beiden an das O-Atom gebundenen C-Atome, H^C geminal zur H_3C -Gruppe, H^A und H^B sowie H^A und H^C je vicinal zueinander. Für H^B beobachtet man sowohl bei **49** als auch bei **50** zusätzlich zur vicinalen Kopplungskonstanten $J_{A,B} = 8$ bzw. 7,5 weitere Kopplungskonstanten mit einer zu H^B vicinal benachbarten Methylengruppe, was nur bei der Konstitution **u** möglich ist [**49**: $J_{5a,B}$ und $J_{5b,B}$ je 4; **50**: Linienverbreiterung ($W^{1/2}$ je ca. 4) des Dubletts von H^B].

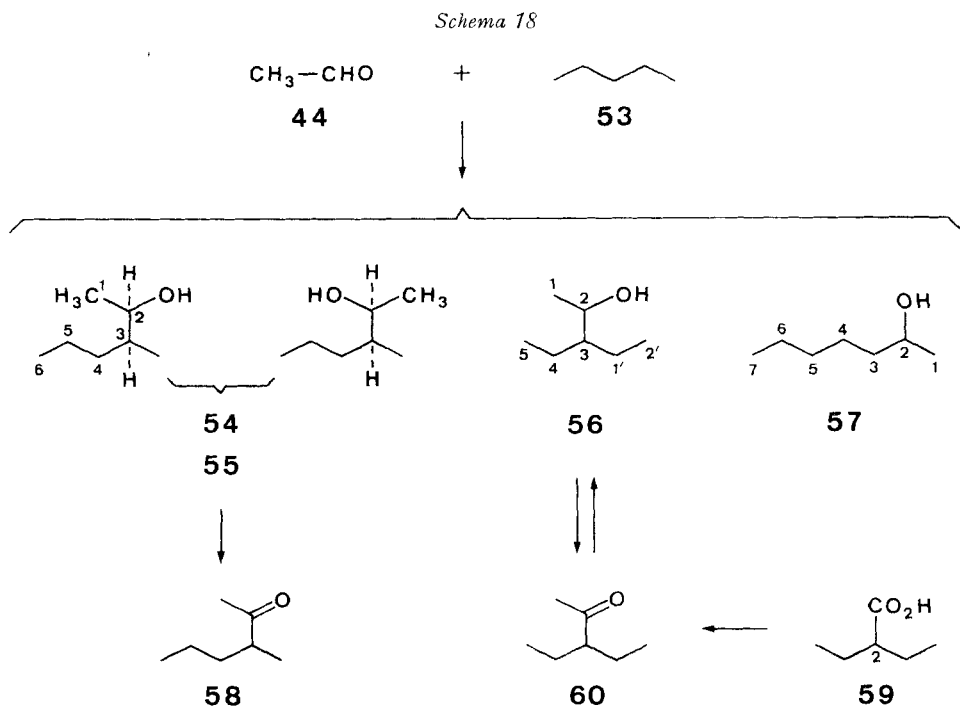
Die Grössen letztgenannter Kopplungskonstanten (≤ 4) erlauben zudem den beiden Ringen in **49** und **50** je eine *cis*-Verknüpfung zuzuordnen. Bei einer *trans*-Verknüpfung sollte wegen des diedrischen Winkels von ca. 180° zwischen einem der beiden H-Atome an C(5) und H-C(6) mindestens eine Kopplungskonstante ($J_{5a,6}$ oder $J_{5b,6}$) einen grossen Wert (ca. 10) aufweisen.

²²) Zur photochemischen Cycloaddition (*Palerno-Büchi*-Reaktion) im allg., vgl. [31] sowie [2] [3] [6] [7] [11]; an konjugierte Diene, vgl. u.a. [32] [33].

Die Zuordnung der Konfigurationen an C(1) in **49** und **50** beruht auf den allgemeinen Beobachtungen, dass bei Cyclobutanen und Oxetanen von den vicinalen Kopplungskonstanten jeweils $J_{cis} > J_{trans}$ ist, wenn auch die Unterschiede zwischen den beiden meist nur klein sind²³⁾. Für H-C(1) beobachtet man bei **49** nebst $J_{1,6} = \xi$ (*cis*-Ringverknüpfung) noch eine weitere kleinere Kopplungskonstante $J_{1,8} = 6$ welche deshalb einer *trans*-vicinalen Anordnung von H-C(1) und H-C(8) zugeschrieben wird, d. h. $H_3C-C(8)_{exo}$. Die in **50** je gleich grossen Kopplungskonstanten $J_{1,6} = 7,5$ (vergleichbar mit $J_{1,6}$ in **49**) und $J_{1,8} = 7,5$ (grösser als $J_{1,8}$ in **49**) deuten auf je *cis*-Anordnung von H-C(1) und H-C(6) (Ringverknüpfung, vgl. auch oben) sowie vor H-C(1) und H-C(8) hin, d. h. $H_3C-C(8)_{endo}$.

Die beiden C(1)-epimeren Oxaspiro[3.5]nonane **51** und **52** zeigen neben den bereits oben aufgeführten spektroskopischen Daten in den NMR.-Spektren noch folgende charakteristische Signale: je ein *AB*-Spektrum für $H_2-C(3)$ (**51**: 4,17/*d* und 4,47/*d*, $J_{3C(5), 3C(9)21}$ je 5,5; **52**: 4,25–4,45/*m*) sowie je ein Quartett für H-C(1) (**51**: 4,75/*q* und **52**: 4,61/*q*, $J_{1, H_3C-C(1)}$ je 6,5). All diese spektroskopischen Daten lassen die beiden Epimeren **51** und **52** wohl unterscheiden, erlauben aber keine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Konfiguration an C(1).

2.3. UV.-Bestrahlung von Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan (**53**). Photolyse von Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan (**53**)²⁴⁾ ergab 24% eines Gemischs der isomeren Photoadduk-



²³⁾ Vgl. [34] sowie dort zitierte Literaturstellen.

²⁴⁾ Argon-Atmosphäre, 250 W Hg-Mitteldrucklampe, Pyrex-Gefässe.

te²⁵) **54–57** (Verhältnis *ca.* 1:1:1:0,05). Ein Teil davon wurde gas-chromatographisch in ein Gemisch von **54–56**, welches durch Oxydation ein *ca.* 2:1-Gemisch der beiden Ketone **58** und **60** ergab, sowie angereichertes **57** aufgetrennt. Die Identifizierung der Verbindungen **54–57** sowie **58** und **60** erfolgte durch Vergleich mit auf unabhängigen Wegen hergestellten Referenzsubstanzen²⁶).

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Siehe [39], sowie folgende Ergänzungen: *Gas-chromatographische (GC.) Untersuchungen:* D: 5% Carbowax 20 M, Chromosorb G [mit Säure gewaschen und mit Dimethyldichlorsilan (DMCS) silyliert], 60/80 mesh, $10' \times 3/8''$. E: 10% SE 30, Chromosorb P (mit Säure gewaschen und mit DMCS silyliert), 60/80 mesh, $10' \times 3/8''$. – *UV.-Bestrahlungen* (falls nicht anders erwähnt): 1proz. Lösungen, Argon-Atmosphäre, Pyrex-Gefäße (zylindrisch mit zentral angeordneter Lichtquelle, Wasserkühlung), Hg-Mitteldruckbrenner QM 125 (125 W) der Meda-Licht AG, Basel [rel. Intensität bei 313 nm (13%), 334 nm (4%), 366 nm (100%)]. – *IR.-Spektren:* In Abweichung von der früheren Schreibweise werden die stärksten Absorptionsbanden jetzt mit einem s auf der Linie (statt hochgestelltem Index) gekennzeichnet.

1. UV.-Bestrahlungen von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-onen. – *UV.-Bestrahlung von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (1) in n-Pentan*²⁷). Total 1,881 g (13,63 mmol) Keton **1** [21] wurden in vier *ca.* gleich grossen Portionen je *ca.* 6 Std. in *n*-Pentan bestrahlt. Die vereinten Lösungen wurden durch destillative Entfernung des Lösungsmittels bei Normaldruck eingeeengt. Kugelrohrdestillation (zuerst bei 70°/45 Torr dann bei 70°/10 Torr und zuletzt bei 115°/0,01 Torr) des Rückstands ergab 1,255 g Destillat, welches durch Chromatographie und Rechromatographie der Mischfraktionen an Kieselgel je in Pentan/Äther 3:1 in vier Fraktionen aufgetrennt wurde.

Fraktion 1: Kugelrohrdestillation (70°/45 Torr) des Rückstands lieferte 264 mg (20,6%) Dien **43**²⁸) [28].

Fraktion 2: Kugelrohrdestillation (80°/0,05 Torr) des Rückstands ergab 198 mg (10,5%) *3-(Cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd (2)*. – IR. (fl.): 3020, 2710, 1733 s, 1652, 1452, 1437, 1413, 1390, 1360, 1100, 714. – NMR.: 1,0–2,5/m, 2 H–C(3), –C(4'), –(5') und –C(6') sowie H–C(1'); 2,50/kt, $J_{2,3a}$ und $J_{2,3b}$ je *ca.* 7 (ferner $J_{1,2} = 1,5$), 2 H–C(2); 5,54/d, $J_{2,3'}$ = 11 ($W^{1/2}$ je *ca.* 4), H–C(2'); 5,72/d, $J_{2,3'}$ = 11 ($W^{1/2}$ je *ca.* 7), H–C(3'); 9,76/t, $J_{1,2a}$ und $J_{1,2b}$ je 1,5, H–C(1). – MS.: 138 (M^+ , 5), 121 (2), 109 (4), 95 (11), 94 (100), 93 (8), 81 (33), 79 (85), 77 (11), 67 (18), 55 (9), 53 (10), 41 (19), 39 (13), 28 (7).

$C_9H_{14}O$ (138,22) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,08 H 10,33%

Semicarbozon von 2: Smp. 136–137° (Smp. des Semicarbazons von **3**: 135,5–136,5°; Misch-Smp. 124–125°).

Fraktion 3: 3a) 52,2 mg (nach Kugelrohrdestillation bei 100°/10 Torr) eines Gemisches der *Oxetane* **49**²⁸), **51**²⁸) und **52**²⁸). IR. (CCl₄): 3075, 3022, 1643, 1453, 1445, 1435, 1380 s, 1348, 1317, 1305, 1283, 1263, 1242, 1184, 1165, 1134, 1101, 1062 s, 1045, 1022, 982 s, 957 s, 934 s, 890 s, 875, 851 s, 687 s. Auf Grund gas-chromatographischer Analyse (D: 110°/120) bestand das Gemisch aus

²⁵) Zur photochemischen Addition von Aldehyden und Ketonen an gesättigte Kohlenwasserstoffe, d.h. Abstraktion eines H-Atoms aus dem Lösungsmittel durch die angeregte Carbonylgruppe, gefolgt von Kombination der dabei entstehenden Radikale, vgl. u.a. [35] sowie [2] [4].

²⁶) 1. Diastereomergemisch von **54** und **55**: a) *Fluka AG*, CH–Buchs, b) [36]. – 2. **58**: a) durch Oxydation von **54** + **55** (vgl. 1a), b) [37]. – 3. **60**: durch Umsetzung von 2-Äthyl-buttersäure (**59**) mit Methyllithium in Äther. – 4. **56**: a) durch Reduktion von **60** (vgl. 3.) mit LiAlH₄ in Äther, b) [38]. – 5. **57**: *Fluka AG*, CH–Buchs.

²⁷) Beschreibung eines repräsentativen Versuchs, Umsatz: 89,5%, isolierte Produkte: 47,7% (bzw. 53,3% bzgl. Umsatz).

²⁸) Diese Verbindung wird im Abschnitt 2 (Photochemische Folgereaktionen) ausführlich aufgeführt.

43,5% **49**, 46,5% **51** und 10% **52**²⁹). Das Gemisch konnte auch präparativ (D: 110°/120) aufgetrennt werden: **49** (Ret.-Zeit ca. 15,5 Min.), **51** (Ret.-Zeit ca. 23,2 Min.), **52** (Ret.-Zeit ca. 20,9 Min).

3b) 264 mg eines Gemisches des Edukts **1** und der Oxetane **49-52**²⁸), welches an 26 g Kieselgel in Pentan/Äther 5:1 rechromatographiert wurde. Zuerst eluierte man weitere 13,4 mg [total 70,6 mg (3,8%)] des Gemisches der Oxetane **49, 51** und **52** (Verhältnis siehe 3a). Ein weiteres Eluat enthielt ein Gemisch, welches aus den Oxetanen **49-52** sowie zur Hauptsache aus Edukt **1** bestand. Der Rückstand dieses Eluats wurde fraktioniert destilliert: Destillat A (16,7 mg bei 75°/10 Torr) bestand aus Edukt **1** und den vier Oxetanen **49-52**. Präparative Trennung mittels GC. (E: 135°/120) lieferte 2,5 mg (0,1%) eines Gemisches der Oxetane **49** (Ret.-Zeit 3,4 Min.), **50**²⁸) (Ret.-Zeit 3,8 Min.) sowie **51 + 52** (Ret.-Zeit 4,0 Min.), und 5,3 mg (0,3%) Edukt **1** (Ret.-Zeit 7,2 Min.). Destillat B (191,5 mg bei 90°/0,05 Torr) war Edukt **1**.

Fraktion 4: Kugelrohrdestillation (100°/0,05 Torr) des Rückstands lieferte 234,5 mg eines Gemisches der *Spiroalkohole* **45**²⁸) und **46**²⁸) sowie der *aliphatischen Alkohole* **54-57**²⁸). Mittels GC.-Analyse (E: 110°/120) konnte folgendes Verhältnis²⁹) ermittelt werden: 15,5% des Gemisches der Alkohole **54-57** (Ret.-Zeit 2,9 Min.), 48,5% **45** (Ret.-Zeit 9,4 Min.) und 36,0% **46** (Ret.-Zeit 11,3 Min.). Aus diesen Verhältnissen lassen sich folgende Ausbeuten errechnen: 2,3% des Gemisches von **54-57**, 10,5% **45 + 46** (Verhältnis 57,5:42,5). - Präparative Trennung mittels GC. (E: 110°/120) von 71,5 mg des Gemisches von **45, 46** und **54-57** ergab 3,0 mg eines Gemisches von **54-57**³⁰), 15,4 mg **45** und 12,0 mg **46**.

Behandlung von Alkenal **2** mit Raney-Nickel. 38,7 mg (0,28 mmol) **2** wurden in ca. 1 ml CH₃OH mit einem Überschuss an Raney-Nickel C [40] während 19 Std. bei Raumtemperatur (RT.) unter H₂ gerührt. Anschliessend filtrierte man durch *Celite* und spülte mit CH₂Cl₂. Das mit CH₂Cl₂ verdünnte Filtrat wurde je einmal mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen und die Wasserphasen 2mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Kugelrohrdestillation (100°/0,05 Torr) des Rückstands lieferte 30 mg (75%) *3-Cyclohexyl-propanol* (**5**) [20]. - IR. (CCl₄): 3645, 3350 br., 1448 s, 1385, 1345, 1053 s, 1030, 1005, 955, 920, 909, 888. - NMR.: 0,5-2,0/m, 2 H-C(2), -C(3), -C(2'), -C(3'), -C(4'), -C(5') und -C(6') sowie H-C(1'); 3,62/«t», J_{1,2a} und J_{1,2b} je 6,5, 2 H-C(1). - MS.: 142 (M⁺, 0,5), 141 (1), 124 (9), 109 (6), 97 (16), 96 (76), 95 (11), 83 (41), 82 (77), 81 (67), 68 (24), 67 (50), 55 (100), 54 (21), 42 (23), 41 (52), 39 (17), 31 (12), 29 (15); C₉H₁₈O = 142.

3,5-Dinitrobenzoat **6** [20]: Smp. 79-80°, keine Smp.-Depression im Gemisch mit auf unabhängigem Weg dargestellter Referenzsubstanz (vgl. unten). - IR. (CCl₄): 3105, 1737 s, 1632, 1599, 1543, 1462, 1450, 1385, 1343 s, 1327, 1274 s, 1161 s, 1072, 991, 972, 950, 928, 919, 898, 713. - MS.: 306 (1,5), 290 (0,1), 276 (1), 253 (1), 237 (0,5), 195 (11), 182 (4,5), 179 (2,5), 166 (2,5), 141 (2,5), 124 (37), 109 (3), 103 (7), 96 (100), 83 (86), 82 (95,5), 75 (25,5), 67 (39), 55 (89), 41 (37,5), 29 (14); C₁₆H₂₀N₂O₆ = 336.

3-(Cyclohex-3'-en-yl)-propionsäure-methylester (**8**). Zu einer Lösung von 1,434 g (9,31 mmol) *3-(Cyclohex-3'-en-yl)-propionsäure* (**7**) [21] in 20 ml Äther wurde langsam eine ätherische Lösung von Diazomethan getropft. Als sich die Lösung gelb färbte, zerstörte man das überschüssige Reagens durch tropfenweise Zugabe von Essigsäure. Chromatographie des Rückstands (1,506 g) an 150 g Kieselgel in Hexan/Aceton 2:1 lieferte nach Kugelrohrdestillation (80°/0,1 Torr) 1,217 g (78%) Methylester **8**. - IR. (CCl₄): 3020, 1740 s, 1652, 1453, 1435 s, 1390, 1364, 1347, 1340, 1317, 1305, 1290, 1265 s, 1255 s, 1237 s, 1196 s, 1160 s br., 1088, 1040, 1016, 987, 944, 937, 920, 915, 900, 881, 864, 845, 824, 648 s. - NMR.: 1,0-2,5/m, 2 H-C(3), -C(2'), -C(5)' und -C(6)' sowie H-C(1'); 2,2-2,5/m (3 Hauptsignale), 2 H-C(2); 3,67/s, H₃C-O-C(1); 5,45-5,8/m (*W*^{1/2} ca. 5), H-C(3') und -C(4'). - MS.: 168 (M⁺, 18), 136 (100), 118 (59,5), 108 (28), 94 (94,5), 87 (49,5), 79 (88), 74 (53,5), 67 (46,5), 54 (32,5), 43 (25), 41 (42,5), 39 (39); C₁₀H₁₆O₂ = 168.

3-(Cyclohex-3'-en-yl)-propanol (**9**). Zu einer Suspension von 690 mg (18,15 mmol) LiAlH₄ in 48 ml abs. Äther wurde bei 0° während ca. 30 Min. eine Lösung von 1,217 g (7,24 mmol) Methylester **8** in 30 ml abs. Äther getropft. Man kochte 2 Std. unter Rückfluss, kühlte auf 0° und zerstörte das überschüssige Reagens durch Zugabe von etwas *Celite* und konz. (NH₄)₂SO₄-Lösung. Nach nochmaligem Kochen unter Rückfluss (1 Std.) filtrierte man das Gemisch durch *Celite* und spülte mit viel feuchtem Äther nach. Reinigung des Rohprodukts (1,100 g) durch Chromato-

²⁹) Verhältniszahlen entsprechen Pikflächen ohne weitere Eichung.

³⁰) Aus diesem Gemisch kann **57** mittels GC. (D: 100°/120) noch abgetrennt werden.

graphie an 90 g Kieselgel in Hexan/Aceton 4:1 ergab 895 mg (88,5%) **9**. - IR. (fl.): 3340 s br., 3020, 1653, 1475, 1453, 1436, 1380, 1183, 1140, 1096, 1053 s, 1017, 994, 955, 927, 912, 875 br., 730, 648. - MS.: 140 (M^+ , 8,5), 122 (13), 107 (13,5), 96 (16), 94 (41,5), 93 (36,5), 81 (67), 80 (96), 79 (100), 77 (14), 67 (32,5), 54 (37,5), 43 (16,5), 41 (28), 39 (19,5), 31 (9,5), 29 (7,5); $C_9H_{16}O = 140$.

Behandlung von 9 mit Raney-Nickel. Eine Lösung von 158 mg (1,13 mmol) des unges. Alkohols **9** in 5 ml CH_3OH wurde mit ca. 1 g Raney-Nickel C [40] versetzt. Das Gemisch wurde ca. 15 Std. unter H_2 -Atmosphäre gerührt. Den Katalysator entfernte man durch Filtration (Celite). Das Filtrat wurde mit CH_2Cl_2 verdünnt, 2mal mit Wasser gewaschen und die Wasserphasen noch 2mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Destillation ($80^\circ/0,4$ Torr) der eingeeengten organischen Phasen lieferte 151,5 mg (94,5%) gesättigten Alkohol **5** [20]. Dessen 3,5-Dinitrobenzoat **6** [20] schmolz bei $79-80^\circ$ und zeigte keine Smp.-Depression im Gemisch mit dem oben beschriebenen 3,5-Dinitrobenzoat.

Oxydation von 9. Zu einer Lösung von 300 mg (2,14 mmol) Alkohol **9** in 5,95 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) und 5,35 ml Et_3N tropfte man langsam eine Lösung von 1,21 g Pyridin/ SO_3 -Komplex in 5,95 ml DMSO und liess 1 Std. bei RT. rühren. Bei 0° wurden 6,35 ml einer Puffer-Lösung³¹⁾ und 13 ml H_2O zugegeben. Man extrahierte 3mal mit Äther und wusch 3mal mit 2 N HCl, einmal mit ges. NaOAc, 3mal mit 10proz. $KHCO_3$ - sowie einmal mit ges. NaCl-Lösung. Chromatographie des Rückstands an 35 g Kieselgel in Pentan/Äther 4:1, gefolgt von Kugelrohrdestillation ($80^\circ/0,2$ Torr) der reinen Fraktionen, lieferte 213 mg (72%) 3-(Cyclohex-3'-en-yl)-propionaldehyd (**3**). - IR. (CCl_4): 3025 s, 2710 s, 1728 s, 1652, 1453, 1436, 1412, 1388, 1360, 1337, 1302, 1185, 1168, 1140, 1096, 1040, 947, 925, 909, 870, 835, 649 s. - NMR.: 1,0-2,5/m, 2 H-C(3), -C(2'), -C(5') und -C(6') sowie H-C(1'); 2,49/etw $J_{2,3a}$ und $J_{2,3b}$ je ca. 7 (ferner $J_{1,2} = 1,5$), 2 H-C(2); 5,45-5,85/m ($W^{1/2}$ ca. 4), H-C(3') und -C(4'); 9,76/t, $J_{1,2a}$ und $J_{1,2b}$ je 1,5, H-C(1). - MS.: 138 (M^+ , 3), 120 (35), 105 (7), 94 (23), 92 (30), 91 (44), 81 (29), 80 (13), 79 (100), 78 (21), 77 (13), 67 (22), 55 (17), 54 (32), 53 (15), 41 (31), 39 (21); $C_9H_{14}O = 138$. - Semicarbazon von **3**: Smp. $135,5-136,5^\circ$ (Smp. des Semicarbazons von **2**: $136-137^\circ$; Misch-Smp. $124-125^\circ$).

exo-2-(2'-Tetrahydropyranyloxy)-9C(7)-mesyloxy-bicyclo[3.3.1]nonan (**14**). 446 mg (1,858 mmol) Alkohol **13** [23] wurden bei 0° in 13 ml Pyridin gelöst, mit 0,3 ml (ca. 2 Äqu.) Methansulfonchlorid versetzt. Man liess über Nacht bei 0° stehen, dampfte anschliessend das Pyridin im Hochvakuum ab, nahm den Rückstand in Äther auf und wusch einmal mit 10proz. K_2CO_3 - sowie 2mal mit ges. NaCl-Lösung. Die Wasserphasen wurden 2mal mit Äther extrahiert. Chromatographie des Rohprodukts (589,5 mg) an 65 g Kieselgel in Hexan/Aceton 2:1 lieferte nebst 21 mg (5%) **15**, 548,5 mg (93%) **14**. - IR. (CCl_4): 1487, 1470, 1456, 1446, 1420, 1369 s, 1345 s, 1332, 1305, 1287, 1277, 1258, 1201, 1178 s, 1132, 1118, 1077, 1051, 1037 s, 1022 s, 997 s, 967, 952 s, 935 s, 915 s, 900 s, 885, 871, 863 s. - MS.: 138 (11), 120 (10), 109 (11), 94 (100), 84 (28), 81 (48), 79 (75), 67 (25), 55 (52), 41 (33), 39 (25); $C_{15}H_{26}O_5S = 318$.

exo-2-Hydroxy-9C(7)-mesyloxy-bicyclo[3.3.1]nonan (**15**). 548,5 mg (1,72 mmol) Tetrahydropyranyläther **14** wurden bei 0° in 60 ml abs. CH_3OH gelöst. Man versetzte mit 0,12 ml Methansulfonsäure, rührte das Gemisch 40 Min. (inkl. Auftauen) bei 0° und anschliessend 20 Min. bei RT. Die Lösung wurde mit CH_2Cl_2 verdünnt, einmal mit 10proz. $KHCO_3$ - und 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Wasserphasen wurden noch 3mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Chromatographie des Rückstands (463 mg) an 27 g Kieselgel in Hexan/Aceton 2:1 ergab 400 mg (99%) Alkohol **15**. - IR.: 3680, 3605, 3500 br., 1482, 1453, 1354 s, 1331 s, 1173 s, 1093, 1043, 1004, 970, 959 s, 935 s, 920 s, 879, 869, 830. - NMR.: 1,3-2,4/m, 2 H-C(3), -C(4), -C(6), -C(7) und -C(8), H-C(1) und -C(5) sowie HO-C(2)exo; 3,06/s, $H_3C-SO_2-O-C(9)^{C(7)}$; 4,17/m ($W^{1/2}$ ca. 8), H-C(2)endo; 5,21/m ($W^{1/2}$ ca. 9), H-C(9)C(3). - MS.: 138 (6), 120 (21), 94 (54), 91 (43), 81 (35), 79 (100), 67 (36), 57 (27), 55 (22), 53 (21), 41 (48), 39 (35); $C_{10}H_{18}O_4S = 234$.

Behandlung des Mesylats 15 mit K_2CO_3 -Lösung. 170 mg (0,721 mmol) Mesylat **15** wurden in 6,6 ml einer K_2CO_3 -Lösung³²⁾ 30 Min. auf $45-50^\circ$ erwärmt. Man verdünnte mit Wasser, extrahierte mit Pentan und wusch die organischen Phasen 2mal mit Wasser. Die mit NaCl ges. Wasserphasen wurden anschliessend 3mal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Kugelrohrdestillation ($70^\circ/0,05$ Torr) des Rückstands lieferte 62 mg (62,5%) 3-(Cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd (**2**). - Chromato-

³¹⁾ 130 g NaOAc, 170 ml AcOH, 130 ml H_2O .

³²⁾ 15 g K_2CO_3 , 150 ml H_2O , 750 ml CH_3OH .

graphie des Rückstands der Kugelrohrdestillation sowie der CH_2Cl_2 -Extrakte an 9 g Kieselgel in Hexan/Aceton 2:1 ergab 10,8 mg eines Gemisches von **16** und **17** sowie 22 mg (13%) Edukt **15**. Das Gemisch der Aldol-Folgeprodukte **16** + **17** wurde durch präparative DS. in Pentan/Äther 15:1 in 6,9 mg (7,4%) **16** und 1,4 mg (1,5%) **17** aufgetrennt.

2-[(Cyclohex-2'-en-yl)-methyl]-5-(cyclohex-2"-en-yl)-E-pent-2-en-al (**16**). - IR.: 3020s, 2710, 1690s, 1640s, 1450s, 1436, 1402, 1370, 1323, 1249, 1148, 1132, 1085 br., 1057, 1007, 958, 936, 918, 876, 862, 721, 700, 682, 670. - NMR.: 1,0-2,5/m, $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$, 2 H-C(5), -C(4'), -C(5'), -C(6'), -C(4''), -C(5'') und -C(6'') sowie H-C(1') und -C(1''); 2,44/q, $J_{3,4}$, $J_{4,5a}$ und $J_{4,5b}$ je ca. 7,5, 2 H-C(4); 5,3-5,85/m, H-C(2'), -C(3'), -C(2'') und -C(3''); 6,54/t, $J_{3,4a}$ und $J_{3,4b}$ je ca. 7,5, H-C(3); 9,37/s, H-C(1). - MS.: 258 (M^+ , 3), 240 (1), 227 (1), 177 (32), 164 (2,5), 159 (13,5), 133 (10,5), 121 (6), 107 (7,5), 95 (9,5), 91 (10), 81 (100), 79 (29,5), 67 (11,5), 55 (7,5), 53 (11,5), 43 (2), 41 (17), 39 (5,5), 29 (2,5), 27 (2,5); $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O} = 258$.

2-[(Cyclohex-2'-en-yl)-methyl]-5-(cyclohex-2"-en-yl)-Z-pent-2-en-al (**17**). - IR. (CCl_4): 3020s, 2735, 1678s, 1650, 1635, 1450s, 1436, 1360, 1150, 1134, 1090, 1055, 955, 935, 917, 861, 718s, 698, 676s. - NMR.: 1,0-2,4/m, $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}(2)$, 2 H-C(5), -C(4'), -C(5'), -C(6'), -C(4''), -C(5'') und -C(6'') sowie H-C(1') und -C(1''); 2,66/q, $J_{3,4}$, $J_{4,5a}$ und $J_{4,5b}$ je ca. 8, 2 H-C(4); 5,3-5,85/m, H-C(2'), -C(3'), -C(2'') und -C(3''); 6,49/t, $J_{3,4a}$ und $J_{3,4b}$ je ca. 8, H-C(3); 10,13/s, H-C(1). - MS.: 258 (M^+ , 4), 240 (1,5), 227 (1,5), 177 (13), 164 (7,5), 159 (9), 133 (7,5), 121 (8), 107 (9), 95 (19), 91 (10,5), 81 (100), 79 (33), 67 (14,5), 55 (10,5), 53 (15), 43 (3), 41 (24), 39 (7,5), 29 (4,5), 27 (4); $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O} = 258$.

Behandlung von Alkenal **2** mit K_2CO_3 -Lösung. 555 mg (4,02 mmol) **2** wurden in 10 ml einer K_2CO_3 -Lösung³² 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Man verdünnte mit Wasser und extrahierte 3mal mit Pentan. Die Extrakte wurden 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Durch Chromatographie des Rückstands der organischen Phasen an 60 g Kieselgel in Hexan/Äther 15:1 und Rechromatographie der Mischfraktionen an 10 g Kieselgel in Hexan/Äther 25:1 erhielt man 7,6 mg (1,5%) **17** und 399 mg (77%) **16** sowie 19 mg (3,4%) Edukt **2**.

exo-2-Hydroxy-9,9-dideuterio-bicyclo[3.3.1]nonan (**19**). Ein Gemisch von 500 mg (3,25 mmol) exo-2-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan-9-on (**18**) [23] und 1,215 (6,5 mmol) *p*-Tosylhydrazid in 34 ml abs. Deuteriomethanol (CH_3OD) wurde unter Argon 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend gab man während 3 Std. portionenweise 1 g (24 mmol) NaBD_4 hinzu und liess weitere 3½ Std. unter Rückfluss kochen. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit H_2O gewaschen. Die wässrige Phase extrahierte man 3mal mit CH_2Cl_2 . Die vereinten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Reinigung des Rohprodukts durch Destillation (65°/0,1 Torr) und anschliessende Chromatographie in Pentan/Äther 3:1 ergab 323 mg (70%) Alkohol **19**. - IR. (CCl_4): 3630, 2195, 2170, 2100, 1482, 1448s, 1330, 1242, 1192, 1143, 1116, 1087, 1078, 1039s, 992, 973, 962s, 937s, 907. - MS.: 142 (M^+ , 31), 124 (60), 123 (74), 108 (22), 97 (61), 95 (100), 94 (60), 82 (93), 81 (81), 68 (55), 56 (53), 42 (27), 41 (33), 39 (21), 29 (15), 27 (13); $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{D}_2\text{O} = 142$. Deuteriumgehalt: 82% d_2 , 16% d_1 , 2% d_0 .

9,9-Dideuterio-bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**20**). Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 44,4 mmol Pyridin in ca. 110 ml frisch durch basisches Alox I (*Woelm*) filtriertes CH_2Cl_2 gab man 22,2 mmol trockenes CrO_3 [41]. Das Gemisch wurde ca. 30 Min. bei RT. gerührt. Anschliessend fügte man 315 mg (2,22 mmol) Alkohol **19** in wenig CH_2Cl_2 hinzu und rührte weitere 30 Min. Das Gemisch wurde mit Äther verdünnt, durch *Celite* filtriert und das Filtergut mit Äther gewaschen. Das Filtrat dampfte man mehrmals (nach jeweiliger Zugabe von Äther) zur Trockene ein. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, die Lösung einmal mit ges. KHCO_3 , 2mal mit 2N HCl, 3mal mit ges. KHCO_3 - und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das Rohprodukt (235 mg, 76%) wurde durch Chromatographie in Pentan/Äther 4:1 und anschliessende Destillation (85°/0,1 Torr) gereinigt. Man erhielt 194 mg (62,5%) Keton **20**. - IR. (CCl_4): 2195, 2165, 2100, 1712s, 1470, 1450, 1443, 1417, 1332, 1263, 1230, 1172, 1124, 1096, 1080, 1013, 1008, 946, 916, 897, 845. - NMR.: 1,5-2,7/m, 2 H-C(3), -C(4), -C(6), -C(7) und -C(8) sowie H-C(1) und -C(5). - MS.: 140 (M^+ , 33), 111 (7), 96 (42), 95 (100), 94 (21), 84 (32), 82 (33), 80 (25), 69 (42), 68 (47), 67 (28), 56 (28), 55 (33), 54 (21), 42 (24), 41 (33), 39 (25); $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{D}_2\text{O} = 140$. Deuteriumgehalt: 82% d_2 , 16% d_1 , 2% d_0 .

UV.-Bestrahlung von 9,9-Dideuterio-bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**20**). 194 mg (1,39 mmol) Keton **20** in 30 ml *n*-Pentan wurden 5 Std. bestrahlt. Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels

chromatographierte man den Rückstand (164 mg) in Pentan/Äther 4:1. In einer ersten Fraktion eluierte man 38 mg (19,6% bzw. 23,2% bzgl. Umsatz) 1,2'-Dideuterio-3-(cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd (**21**). - IR. (CCl₄): 3030, 2235, 2060, 1720 s, 1447, 1432, 1406, 1088, 1070, 900. - NMR.: 1,0-2,5/m, 2 H-C(3), -C(4'), C-(5') und -C(6') sowie H-C(1'); 2,49/t, J_{2,3a} und J_{2,3b} je ca. 7, H₂-C(2); 5,71/m (W^{1/2} ca. 9), H-C(3'). - MS.: 140 (M⁺, 2,5), 122 (1), 110 (2), 96 (14), 95 (100), 94 (26), 82 (37), 80 (70), 79 (50), 78 (10), 68 (13), 67 (12), 55 (9), 54 (12), 53 (10), 52 (40), 51 (42), 42 (15), 41 (16), 39 (13); C₉H₁₂D₂O = 140.

Die zweite Fraktion enthielt 30 mg (15,5%) Edukt **20**. Anschliessend eluierte man noch 30 mg weiterer Photoprodukte.

UV.-Bestrahlung von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) in Methanol. 400 mg (2,9 mmol) Keton **1** [21] wurden in 35 ml abs. CH₃OH und 5 Tropfen 10proz. KHCO₃-Lösung während 6^{3/4} Std. bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde in Pentan aufgenommen und 4mal mit H₂O sowie einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Wasserphasen extrahierte man 2mal mit Pentan. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an 50 g Kieselgel in Pentan/Äther 3:1 aufgetrennt. Nach einigen Fraktionen mit Kohlenwasserstoffen [β -Methyliden-cyclohexen (**43**)²⁸] und Polymere] eluierte man β -Cyclohexyl-propionsäure-methylester (**23**). Kugelrohrdestillation (110°/0,04 Torr) lieferte 5,9 mg (1,2%) **23**, welches mittels GC. (E: 150°/110) weiter gereinigt wurde (Ret.-Zeit 10,2 Min.). - IR. (CCl₄): 1740 s, 1452 s, 1437 s, 1423, 1376, 1367, 1353, 1321, 1311, 1292, 1275 s, 1252 s, 1225, 1194 s, 1165 s, 1125, 1092, 1079, 1056, 1017, 985, 962, 882, 840. - NMR.: 0,5-1,9/m, 2 H-C(3), -C(2'), -C(3'), -C(4'), -C(5') und -C(6') sowie H-C(1'); 2,2-2,4/m (3 Hauptsignale), 2 H-C(2); 3,68/s, H₃C-O-C(1). - MS.: 170 (M⁺, 1), 141 (14,5), 139 (14), 121 (13,5), 97 (96,5), 87 (100), 74 (96,5), 55 (76), 43 (29), 41 (41), 39 (21); C₁₀H₁₈O₂ = 170.

Als nächste Fraktion eluierte man 329 mg (82%, nach Kugelrohrdestillation bei 90°/0,04 Torr) Aldehyd **2**. Weitere Reinigung mittels GC. (E: 127°/100) ergab 240 mg (60% bzgl. **1**) **2** (Ret.-Zeit 9,2 Min.).

β -Cyclohexyl-propionsäure-methylester (**23**) aus **8**. 171,5 mg (1,02 mmol) ungesättigter Ester **8** wurden in ca. 4 ml CH₃OH mit 30 mg 5proz. Pd/C als Katalysator bei Normaldruck hydriert (20,5 ml H₂). Man entfernte den Katalysator durch Filtration (Celite), verdünnte mit Äther und wusch einmal mit H₂O, einmal mit ges. NaCl-Lösung. Die Waschlösungen wurden 2mal mit Äther extrahiert. Einengen bei Normaldruck und Kugelrohrdestillation (80°/0,02 Torr) lieferte 156 mg (90%) Ester **23**.

UV.-Bestrahlung von 9^{c(8)}-Acetoxy-bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**24**). 348 mg (1,776 mmol) Ketoacetat **24** [23] in abs. CH₃OH und 2 Tropfen 10proz. KHCO₃-Lösung wurden 6^{1/2} Std. unter Argon bestrahlt. Kugelrohrdestillation (160°/0,01 Torr) des Rückstands der Photolyselösung ergab 314 mg Destillat, welches an 33 g Kieselgel chromatographiert wurde. Neben nicht weiter untersuchten Produkten eluierte man folgende Fraktionen:

Fraktion 1 (Hexan/Aceton 10:1): 14,7 mg (3,6%) cis-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure-methylester (**27**). - IR. (CCl₄): 1740 s, 1452, 1440, 1378 s, 1363 s, 1341, 1320, 1315, 1240 s br., 1167 s, 1146, 1110, 1080, 1070, 1043, 1017 s, 988, 946, 910, 892, 845. - NMR.: 1,1-2,2/m, 2 H-C(3), -C(3'), -C(4'), -C(5') und -C(6') sowie H-C(1'); 2,08/s, H₃C-COO-C(2'); 2,2-2,45/m, 2 H-C(2); 3,68/s, H₃C-O-C(1); 5,01/m (W^{1/2} ca. 9), H-C(2'). - MS.: 229 (M⁺+1, 1,5), 228 (M⁺, 0,5), 185 (65), 168 (34,5), 153 (98,5), 136 (100), 125 (34,5), 108 (30,5), 95 (75), 94 (74,5), 87 (13), 81 (27,5), 79 (29,5), 74 (52), 67 (28,5), 55 (34,5), 43 (79,5), 41 (29,5), 39 (11), 29 (14), 27 (11); C₁₂H₂₀O₄ = 228.

Fraktion 2 (Hexan/Aceton 10:1): 157,5 mg (45,2%) eines ca. 7:3-Gemischs (Bestimmung mittels NMR.) von 3-(2'-Acetoxy-cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd (**26**) (berechnete Ausbeute: 31,6%) und Edukt **24**. - IR. (CCl₄): 3025 br., 2720, 1755 s, 1733 s, 1688, 1453, 1440, 1416, 1390, 1370 s, 1342, 1315, 1290, 1215 s br., 1148, 1120 s, 1092, 1074, 1056, 1036, 1008, 973, 955, 942, 919, 872. - NMR. (CCl₄), Gemisch von **26**+**24** im Verhältnis von ca. 7:3, bestimmt anhand der Integrale von H-C(3') (**26**) bzw. H-C(9)^{c(7)} (**24**): 1,2-2,6/m, 2 H-C(3), -C(4'), -C(5') und -C(6') sowie H-C(1') (**26**), 2 H-C(3), -C(4), -C(6), -C(7) und -C(8) sowie H-C(1) und -C(5) (**24**); 2,01/s, H₃C-COO-C(9)^{c(8)} (**24**); 2,09/s, H₃C-COO-C(2') (**26**); 2,25-2,6/m, 2 H-C(2) (**26**); 4,97/m (W^{1/2} ca. 8), H-C(9)^{c(7)} (**24**); 5,29/t, J_{3',4a} und J_{3',4b} je ca. 4 (ferner J_{1',3}, ca. 1,5), H-C(3') (**26**); 9,67/t, J_{1,2a} und J_{1,2b} je ca. 1,5, H-C(1) (**26**). - MS.: 196 (M⁺, 5), 178 (2), 154 (19), 136 (68), 121 (5), 110 (100), 108 (26), 98 (41), 94 (49,5), 91 (11,5), 81 (31), 79 (41), 67 (61,5), 55 (45), 43 (99), 41 (46), 39 (35), 29 (11,5); C₁₁H₁₆O₃ = 196.

Fraktion 3 (Hexan/Aceton 3:1): 12,1 mg (4,4%) *3*-(2'-*Oxo-cyclohexyl*)-*propionaldehyd* (**29**) [23] [25].

Fraktion 4 (Hexan/Aceton 3:1): 19,2 mg (7,0%) *endo-2-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan-9-on* (**30**) [23].

UV.-Bestrahlung von 9^{C(7)}-Acetoxy-bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**25**). 283,5 mg (1,446 mmol) frisch destilliertes (120°/0,01 Torr) Keto-acetat **25** [23] in 35 ml abs. CH₃OH und 1 Tropfen 10proz. KHCO₃-Lösung wurden 7 Std. unter Argon bestrahlt. Der Rückstand der Reaktionslösung wurde destilliert (130°/0,01 Torr) und das Destillat (245,5 mg) an 30 g Kieselgel chromatographiert. Neben mehreren nicht weiter untersuchten Produkten eluierte man folgende Verbindungen:

Fraktion 1 (Hexan/Aceton 10:1): 7,6 mg verunreinigter Methyl ester **28**. Rechromatographie an 6 g Kieselgel in Hexan/Aceton 19:1 lieferte 2 mg (0,6%) *trans-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure-methylester* (**28**). – IR. (CCl₄): 1740 s br., 1455 s, 1439 s, 1375 s, 1320, 1292, 1235 s br., 1215, 1170 s, 1122, 1093, 1085, 1061, 1029 s, 986, 949, 922, 907, 876, 847. – NMR.: 0,8–2,2/m, 2 H–C(3), –C(3'), –C(4'), –C(5') und –C(6') sowie H–C(1'); 2,07/s, H₃C–COO–C(2'); 2,2–2,5/m, 2 H–C(2); 3,69/s, H₃C–O–C(1); 4,35–4,65/m, H–C(2'). – MS. (A): 185 (10,5), 155 (18,5), 153 (30,5), 136 (100), 125 (13,5), 108 (24), 94 (85), 81 (28,5), 79 (27,5), 74 (75,5), 67 (29,5), 55 (31,5), 43 (154), 41 (27); C₁₂H₂₀O₄ = 228.

Fraktion 2 (Hexan/Aceton 10:1): 146 mg (51,5%) eines *ca.* 9:1-Gemisches (Bestimmung mittels NMR.) von *3-(2'-Acetoxy-cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd* (**26**) und Edukt **25**. – IR. (CCl₄): 3025 br., 2720, 1760 s, 1733 s, 1688, 1453, 1440, 1416, 1390, 1370 s, 1342, 1290, 1215 s, 1148, 1120 s, 1092, 1074, 1045, 1036, 1008, 919, 872. – NMR. (CCl₄), Gemisch von **26** und **25**, *ca.* 9:1, bestimmt anhand der Integrale von H–C(3') (**26**) bzw. H–C(9)^{C(3)} (**25**): 1,2–2,5/m, 2 H–C(3), –C(4'), –C(5') und –C(6') sowie H–C(1') (**26**), H₃C–COO–C(9)^{C(7)}, 2 H–C(3), –C(4), –C(6), –C(7) und –C(8) sowie H–C(1) und –C(5) (**25**); 2,09/s, H₃C–COO–C(2') (**26**); 2,25–2,6/m, 2 H–C(2) (**26**); 4,9–5,1/m, H–C(9)^{C(3)} (**25**); 5,30/t, *J*_{3',4a} und *J*_{3',4b} je *ca.* 4 (ferner *J*_{1,3}, *ca.* 1,5), H–C(3') (**26**); 9,67/t, *J*_{1,2a} und *J*_{1,2b} je *ca.* 1,5, H–C(1) (**26**).

Fraktion 3 (Hexan/Aceton 3:1): Weitere nicht untersuchte Produkte.

Behandlung des Alkenals 26 mit K₂CO₃-Lösung. 124 mg (0,633 mmol) Enolacetat **26** (*ca.* 10% Keto-acetat **25** enthaltend) wurden in 7 ml einer K₂CO₃-Lösung³²⁾ während 1 Std. bei 0° gerührt. Die Lösung verdünnte man mit Äther und wusch 2mal mit H₂O und einmal mit ges. NaCl-Lösung. Die Wasserphasen wurden 2mal mit Äther extrahiert. Den Rückstand (102 mg) der organischen Phasen chromatographierte man an 10 g Kieselgel in Hexan/Aceton 3:1. Zuerst wurde ein Gemisch von Keto-acetat **25** und Keto-aldehyd **29** eluiert, dessen Kugelrohrdestillation (85°/0,01 Torr) 72,5 mg (74,5%) reinen *3-(2'-Oxo-cyclohexyl)-propionaldehyd* (**29**) ergab. Dann eluierte man 15,5 mg (15,8%) *endo-2-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan-9-on* (**30**) [23], anschliessend 4 mg (*ca.* 4%) stark verunreinigtes *exo-2-Hydroxy-bicyclo[3.3.1]nonan-9-on* (**31**) [23].

Reduktion von 3-(2'-Oxo-cyclohexyl)-propionsäure-methylester (32) mit LiAlH₄. Zu einer Suspension von 1,38 g (35,6 mmol) LiAlH₄ in 100 ml abs. Äther wurde bei 0° während *ca.* 1 Std. eine Lösung von 882 mg (4,79 mmol) Keto-ester **32** [26] [27] in 50 ml abs. Äther getropft. Man kochte 2 Std. unter Rückfluss und zerstörte anschliessend das überschüssige Reagens bei 0° durch tropfenweise Zugabe von ges. (NH₄)₂SO₄-Lösung. Nach Zugabe von etwas *Celite* liess man 1 Std. unter Rückfluss kochen. Das abgekühlte Gemisch wurde über *Celite* filtriert und das Filtrat mit Äther und CH₂Cl₂ gespült. Der Rückstand des Filtrats bestand aus 655,5 mg (86,5%) eines Gemischs der beiden diastereomeren Diole **33** und **34** [27], welches durch Chromatographie und Rechromatographie der Mischfraktionen in Hexan/Aceton 2:1 aufgetrennt wurde, **33**:**34** = 1:3.

Nach Destillation (130°/0,04 Torr) erhielt man aus der 1. *Fraktion* 123 mg (16,2%) *3-(cis-2'-Hydroxy-cyclohexyl)-propanol* (**33**). Smp. 55–56°. – IR.: 3625, 3420, 1451, 1393, 1120, 1061 s, 978 s, 924, 888. – NMR.: 1,0–2,0/m, 2 H–C(2), –C(3), –C(3'), –C(4'), –C(5') und –C(6') sowie H–C(1'); 2,37/m (*W*^{1/2} *ca.* 16), HO–C(1) und –C(2'); 3,45–3,8/m (3 Hauptsignale), 2 H–C(1); 3,89/m (*W*^{1/2} *ca.* 9), H–C(2'). – MS.: 158 (*M*⁺, 24), 140 (31), 122 (46,5), 111 (48,5), 97 (100), 81 (76), 68 (79,5), 67 (77,5), 57 (72,5), 55 (89,5), 43 (43), 41 (76).

C₉H₁₈O₂ (158,24) Ber. C 68,31 H 11,47% Gef. C 68,36 H 11,56%

Destillation (130°/0,04 Torr) der 2. *Fraktion* lieferte 377 mg (49,8%) *3-(trans-2'-Hydroxy-cyclohexyl)-propanol* (**34**). Smp. 55–57°. – IR.: 3625, 3400, 1452, 1392, 1040, 1005, 961, 952, 928,

908, 890, 868, 845. – NMR.: 0,6–2,2/m, 2 H–C(2), –C(3), –C(3'), –C(4'), –C(5') und –C(6') sowie H–C(1'); 2,9/m ($W^{1/2}$ ca. 10), HO–C(1) und –C(2'); 3,20/m ($W^{1/2}$ ca. 20), H–C(2'); 3,5–3,75/m (3 Hauptsignale), 2 H–C(1). – MS.: 158 (M^+ , 22,5), 140 (28), 122 (47), 111 (41,5), 98 (55), 97 (100), 96 (74), 81 (77,5), 68 (64), 67 (76,5), 57 (71), 55 (100), 43 (44), 41 (75,5).

$C_9H_{18}O_2$ (158,24) Ber. C 68,31 H 11,47% Gef. C 68,29 H 11,56%

3-(*cis*-2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propanol (**37**). Eine Lösung von 122,5 (0,777 mmol) *cis*-Diol **33** in je 1 ml Acetanhydrid und Pyridin wurde nach ca. 15stdg. Stehen bei RT. durch azeotrope Destillation mit Hexan eingedampft. Der Rückstand (169 mg rohes Diacetat **35**) wurde bei 0° in 4,7 ml einer vorgekühlten (ca. 0,12M) K_2CO_3 -Lösung³²) während 5 Std. gerührt. Man nahm das Gemisch in Äther und Wasser auf, trennte die Wasserphase ab und extrahierte sie 2mal mit Äther. Die organischen Phasen wurden 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rohprodukts (142 mg) an 17 g Kieselgel in Hexan/Aceton 3:1 lieferte 122,5 mg (78,7% bzgl. Diol **33**) des Monoacetats **37**. – IR. (CCl_4): 3650, 3480 br., 1739 s, 1452, 1445, 1379, 1363, 1245 s, 1186, 1147, 1118, 1080, 1050, 1018, 980, 945, 920, 887, 869. – NMR. (CCl_4 , 60 MHz): 0,8–2,4/m, 2 H–C(2), –C(3), –C(3'), –C(4'), –C(5') und –C(6') sowie H–C(1'); 2,00/s, $H_3C-COO-C(2')$; 2,96/m ($W^{1/2}$ ca. 3), HO–C(1); 3,3–3,7/m ($W^{1/2}$ ca. 14), 2 H–C(1); 5,03/m ($W^{1/2}$ ca. 8), H–C(2'). – MS.: 157 (2,5), 140 (40), 122 (16), 107 (20), 97 (83), 94 (51), 81 (100), 79 (73), 67 (79), 60 (40), 55 (50), 53 (21), 45 (54), 43 (93), 41 (64), 39 (30), 29 (23); $C_{11}H_{20}O_3 = 200$.

3-(*trans*-2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propanol (**38**). Eine Lösung von 373 mg (2,36 mmol) *trans*-Diol **34** in je 2 ml Acetanhydrid und Pyridin wurde nach 15stdg. Stehen bei RT. durch azeotrope Destillation mit Hexan eingedampft. Man löste das rohe Diacetat **36** (538 mg) in 16 ml einer ca. 0,12M K_2CO_3 -Lösung³²) (vorgekühlt) und rührte 4 Std. bei 0°. Nach Zugabe von Äther und Wasser wurden die Phasen getrennt, die Wasserphase 2mal mit Äther extrahiert, die organischen Phasen 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Chromatographie des Rückstands der organischen Phasen (448 mg) an 50 g Kieselgel in Hexan/Aceton 3:1 ergab nach Kugelrohrdestillation (120°/0,01 Torr) der reinen Fraktionen 383 mg (82,5%) Monoacetat **38**. – IR. (CCl_4): 3645, 3500 br., 1737 s, 1453, 1375 s, 1362, 1317, 1242 s, 1130, 1090, 1053, 1029 s, 984, 953, 937, 906, 884, 843. – NMR.: 0,8–2,2/m, 2 H–C(2), –C(3), –C(3'), –C(4'), –C(5'), und –C(6') sowie H–C(1'); 1,63/m ($W^{1/2}$ ca. 6), HO–C(1); 2,07/s, $H_3C-COO-C(2')$; 3,5–3,75/m (3 Hauptsignale), 2 H–C(1); 4,3–4,7/m, H–C(2'). – MS. (A): 157 (8), 140 (16), 122 (28), 107 (17), 96 (58), 94 (88), 81 (93), 79 (71,5), 67 (100), 57 (39,5), 55 (92), 43 (350), 41 (125); $C_{11}H_{20}O_3 = 200$.

Oxydation von **37**, gefolgt von Veresterung. 102,5 mg (0,513 mmol) Monoacetat **37** wurden in 2 ml Aceton bei 0° mit 0,26 ml Jones-Lösung³³) versetzt und je 30 Min. bei 0° und bei RT. gerührt. Nach Filtration durch Watte wurde in Äther aufgenommen und 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Wasserphasen wurden 2mal mit Äther extrahiert. Der Rückstand der organischen Phasen war ein Gemisch von Säure **39** [*cis*-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure, IR. (CCl_4): 3400–2400 br., 1739 s, 1715 s, 1452, 1443, 1417, 1378, 1363, 1316, 1241 s, 1190, 1145, 1108, 1040, 1016, 987, 979, 949, 942] und dimerem Ester **41**, welches in Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt wurde. Das überschüssige Reagens wurde durch Zugabe von Essigsäure zerstört. Chromatographie des Rückstands (128 mg) an 10 g Kieselgel in Hexan/Aceton 10:1 lieferte 79,5 mg eines Gemischs von **27** + **41** sowie 18 mg **41**. Kugelrohrdestillation (100°/0,01 Torr) der Mischfraktion ergab 74 mg (63,5%) *cis*-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure-methylester (**27**).

Durch Kugelrohrdestillation (170°/0,01 Torr) des obigen Destillationsrückstands sowie der 2. Fraktion der Chromatographie gewann man 21 mg (10,5%) *cis*-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure-*cis*-3'-[2'-acetoxy-cyclohexyl]-propylester (**41**)³⁴). – IR. (CCl_4): 1738 s, 1450, 1440, 1376, 1362, 1342, 1315, 1243 s br., 1188, 1165, 1143, 1108, 1040, 1013, 980, 945, 910. – NMR.: 1,1–2,2/m, 2 H–C(3), –C(3'), –C(4'), –C(5'), –C(6'), –C(2'), –C(3''), –C(3'''), –C(4''), –C(5'') und –C(6'') sowie H–C(1') und –C(1''); 2,08/s, $H_3C-COO-C(2')$ und –C(2''); 2,2–2,45/m, 2 H–C(2); 3,9–4,15/m (3 Hauptsignale), 2 H–C(1''); 4,01/m ($W^{1/2}$ ca. 8), H–C(2') und –C(2''). – MS. (A): 397 (M^+ +1, 0,3), 353 (0,8), 337 (2,5), 336 (2), 293 (3), 276 (3), 171 (7), 155 (52), 153 (24), 137 (27),

³³) 66,8 g CrO_3 , 57,5 ml konz. H_2SO_4 , mit H_2O auf 250 ml aufgefüllt.

³⁴) Durch inverse Zugabe bei der Jones-Oxydation von **37** bzw. **38** und verdünnteres Arbeiten kann die Bildung des dimeren Esters **41** bzw. **42** vermieden werden.

122 (100), 107 (13,5), 94 (46), 81 (71), 79 (30), 67 (39,5), 55 (37), 43 (113,5), 41 (33,5); $C_{22}H_{36}O_6 = 396$.

Oxydation von 38 und Veresterung der entstandenen Carbonsäure. Zu einer Lösung von 362 mg (1,81 mmol) Monoacetat **38** in 15 ml Aceton wurden bei 0° 0,91 ml Jones-Lösung³⁵⁾ in 3 ml Wasser langsam getropft. Nach 30 Min. Rühren bei 0° nahm man in Äther und Wasser auf, filtrierte durch Watte, trennte die Wasserphase ab und extrahierte letztere 2mal mit Äther. Die Ätherlösungen wurden je 3mal mit eisgekühlter 10proz. $KHCO_3$ - und 10proz. K_2CO_3 - sowie 2mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Kugelrohrdestillation (120°/0,01 Torr) des Rückstands der organischen Phasen (183 mg), gefolgt von Chromatographie des Destillats (144 mg) an 15 g Kieselgel in Hexan/Aceton 7:2 lieferte 102,5 mg (28,3%) Edukt **38**. Der Rückstand (33 mg, ca. 9%) bestand zur Hauptsache aus dem *dimeren Ester 42*³⁴⁾.

Die eisgekühlten $KHCO_3$ - und K_2CO_3 -Auszüge wurden bei 0° sorgfältig mit konz. HCl neutralisiert und schliesslich angesäuert. Man extrahierte 3mal mit Äther und wusch 3mal mit ges. NaCl-Lösung [\rightarrow trans-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure (**40**), IR. (CCl_4): 3500–2300 br., 1737 s, 1712 s, 1451, 1415, 1373, 1283, 1239 s, 1183, 1123, 1085, 1030 s, 986, 949 br., 906, 847, 835].

Der Rückstand der organischen Phasen wurde in Äther mit Diazomethan versetzt. Chromatographie des Rohprodukts an 17 g Kieselgel in Hexan/Aceton 10:1, gefolgt von Kugelrohrdestillation (110°/0,01 Torr) der reinen Fraktionen, ergab 216,5 mg (52,4% : 73% bz. Umsatz) trans-3-(2'-Acetoxy-cyclohexyl)-propionsäure-methylester (**28**).

2. Photochemische Folgereaktionen. – UV.-Bestrahlung von 3-(Cyclohex-2'-en-yl)-propionaldehyd (**2**). 167 mg (1,21 mmol) Alkenal **2** in *n*-Pentan wurden total 12³/₄ Std. bestrahlt, wobei nach 6 Std. die Bestrahlung kurz unterbrochen wurde, um das am Pyrexfinger anhaftende polymere Material abzuspülen. Die Reaktionslösung wurde eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 3:1 aufgetrennt.

Kugelrohrdestillation (70°/55 Torr) der 1. Fraktion lieferte 21 mg (18,5%) 3-Methyliden-cyclohexen (**43**) [28]. – IR. (CCl_4): 3080, 3027 s, 1640 s, 1599 s, 1453 s, 1437 s, 1430 s, 1414, 1378, 1337, 1246, 1212, 1148, 1136, 1055, 1049, 988, 975, 959, 903 s, 875 s, 856, 702, 660. – NMR. (CCl_4): 1,5–1,9/m, $H_2-C(5)$; 1,9–2,3/m und 2,2–2,5/m, 2 H–C(4) und –C(6); 4,5–4,9/m ($W^{1/2}$ ca. 5), $H_2C=C(3)$; 5,75/d, $J_{1,2} = 10$ (ferner $J_{1,6a}$ und $J_{1,6b}$ je ca. 4) H–C(1); 6 07/d, $J_{1,2} = 10$ ($W^{1/2}$ je ca. 5), H–C(2). – MS.: 94 (M^+ , 50), 91 (25), 79 (100), 77 (48), 66 (15), 53 (13), 39 (39), 27 (13); $C_7H_{10} = 94$.

In der nächsten Fraktion wurde stark verunreinigtes Edukt **2** (ca. 3%) eluiert.

Kugelrohrdestillation (180°/10 Torr) des Rückstands der nächstfolgenden chromatographisch einheitlichen Fraktion ergab 12,5 mg (7,6%) eines 39,5:50,5:10-Gemisches (GC.-Analyse²⁹⁾) der drei Oxetane **49**³⁵⁾, **51**³⁵⁾ und **52**³⁵⁾.

Aus dem nachfolgenden Eluat gewann man durch Kugelrohrdestillation (80°/10 Torr) ca. 2 mg (1,2%) Oxetan **50**³⁵⁾ (u.a. GC.; D: 110°/120, Ret.-Zeit 19,2 Min.).

Der Rückstand der letzten Fraktion wurde im Kugelrohr destilliert (100°/0,05 Torr). GC.-Analyse (E: 110°/120) des Destillats (26,2 mg, 15,7%) ergab 26% eines Gemisches der aliphatischen Alkohole **54**–**57**³⁶⁾, ferner 47% Cyclobutanol **45** sowie 27% Cyclobutanol **46**. Letzteres Gemisch wurde durch präparative GC. (E: 110°/120) aufgetrennt:

Spiro[3.5]non-5-en-1^{c(6)}-ol (**45**). – IR. (CCl_4): 3610, 3585, 3490 br., 3020, 1642, 1445, 1430, 1388, 1341, 1293, 1223, 1173, 1132 s, 1118, 1094 s, 1077 s, 949, 926, 878, 858, 708, 670. – NMR.: 1,3–2,5/m, 2 H–C(2), –C(3), –C(7), –C(8) und –C(9) sowie HO–C(1)^{c(6)}; 3,88/t, $J_{1,2a}$ und $J_{1,2b}$ je 7,5, H–C(1)^{c(9)}; 5,80/d, $J_{5,6} = 10$ ($W^{1/2}$ je ca. 4), H–C(5); 5,99/d, $J_{5,6} = 10$ (ferner $J_{6,7a}$ und $J_{6,7b}$ je 3), H–C(6). – NMR. [$CCl_4 + Eu(dpm)_3$ ³⁷⁾], vgl. Tab. 1. – MS.: 138 (M^+ , 1,5), 110 (14), 94 (73), 93 (15), 91 (13), 80 (12), 79 (100), 77 (20), 67 (11), 55 (8), 53 (10), 41 (17), 39 (16).

$C_9H_{14}O$ (138,21) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,05 H 10,34%

³⁵⁾ Vgl. UV.-Bestrahlung eines Gemisches von 3-Methyliden-cyclohexen (**43**) und Acetaldehyd (**44**).

³⁶⁾ Vgl. UV.-Bestrahlung von Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan (**53**).

³⁷⁾ $Eu(dpm)_3$: Europium(III)-tris-(dipivaloyl-methan). Vgl. auch die andere Bezeichnung $Eu(thd)_3$: Europium(III)-tris-(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionat).

Tabelle 1. NMR.-Spektrum
[CCl₄ + Eu(dpm)₃] von Cyclobutanol **45**

| Mol % Eu(dpm) ₃ | H—(1) ^{c(9)} | H—C(5) | H—C(6) |
|-------------------------------|-----------------------|--------|--------|
| 0 | 3,77 | 5,76 | 5,86 |
| 5,5 | 4,68 | 6,29 | 6,05 |
| 8,9 | 5,48 | 6,71 | 6,24 |

Tabelle 2. NMR.-Spektrum
[CCl₄ + Eu(dpm)₃] von Cyclobutanol **46**

| Mol % Eu(dpm) ₃ | H—C(1) ^{c(5)} | H—C(5) | H—C(6) |
|-------------------------------|------------------------|--------|--------|
| 0 | 3,91 | 5,44 | 5,56 |
| 5,1 | 5,02 | 5,76 | 5,68 |
| 12,4 | 6,94 | 6,20 | 5,96 |

Spiro[3.5]non-5-en-1^{c(9)}-ol (46). IR. (CCl₄): 3630, 3490 br., 3020, 1645, 1448, 1442, 1396, 1343, 1304, 1226, 1180, 1123 s, 1093, 1074, 1062, 1048, 1042, 952, 936, 929, 882, 858, 703 s, 679, 674. - NMR.: 1,2-2,4/m, 2 H—C(2), —C(3), —C(7), —C(8) und —C(9) sowie HO—C(1)^{c(9)}; 4,02/t, J_{1,2a} und J_{1,2b} je 8, H—C(1)^{c(5)}; 5,50/d, J_{5,6} = 10 (W^{1/2} je ca. 4), H—C(5); 5,65/d, J_{5,6} = 10 (ferner J_{6,7a} und J_{6,7b} je 3), H—C(6). - NMR. [CCl₄ + Eu(dpm)₃³⁷], vgl. Tab. 2. - MS.: 138 (M⁺, 1,5), 110 (14), 94 (92), 93 (15), 91 (13), 80 (12), 79 (100), 77 (21), 67 (9), 53 (9), 41 (13), 39 (13).

C₉H₁₄O (138,21) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,04 H 10,25%

Spiro[3.5]nonan-1-ol (47). - a) *Aus 45*. Eine Lösung von 12 mg (0,09 mmol) des ungesättigten Spiroalkohols **45** in wenig CH₃OH wurde mit einem Überschuss an *Raney-Nickel* C [40] versetzt. Der Reaktionskolben wurde mit Argon gespült und mit einem H₂-Ballon versehen. Nach ca. 15 Std. Rühren bei RT. wurde über *Celite* filtriert und das Filtergut mit CH₃OH gewaschen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und die organische Phase 3mal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Man erhielt 10 mg (82%) gesättigten Spiroalkohol **47**. - IR. (CCl₄): 3630, 3360 br., 1448 s, 1392, 1223, 1208, 1170, 1118 s, 1082, 1048 s, 976, 962, 947, 928, 912, 796. - NMR.: 1,0-2,5/m, 2 H—C(2), —C(3), —C(5), —C(6), —C(7), —C(8) und —C(9); 1,83/m (W^{1/2} ca. 5), HO—C(1); 3,7-4,0/m, H—C(1). - MS.: 140 (M⁺, 2), 122 (7), 112 (4), 96 (44), 81 (100), 68 (32), 67 (45), 55 (31), 54 (23), 41 (23), 39 (17), 29 (10), 27 (11); C₉H₁₆O = 140.

b) *Aus 46*. Analog zu a): Aus 12 mg **46** erhielt man 10 mg (82%) **47**.

Spiro[3.5]nonan-1-on (48). Zu einer gerührten Lösung von 17,5 ml Pyridin in ca. 44 ml CH₂Cl₂ [frisch durch bas. Alox I (*Woelm*) filtriert] wurden 8,7 mmol trockenes CrO₃ gegeben. Das Gemisch wurde ca. 30 Min. bei RT. gerührt [41]. Nach Zugabe von 122 mg (0,872 mmol) Alkohol **47** in wenig CH₂Cl₂ wurde weitere 30 Min. gerührt. Das Gemisch wurde mit Äther verdünnt, durch *Celite* filtriert, das Filtergut mit Äther gewaschen und das Filtrat mehrmals (nach jeweiliger Zugabe von Äther) zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und die organische Phase einmal mit ges. KHCO₃, 2mal mit 2N HCl-, 3mal mit ges. KHCO₃- und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Destillation (90°/0,1 Torr) des Rohprodukts lieferte 85 mg (71%) Keton **48** [30]. - IR. (CCl₄): 1775 s, 1447 s, 1392, 1356, 1342, 1304, 1268, 1254, 1232, 1218, 1177, 1152, 1116, 1056 s, 1037, 1018 s, 957, 945, 928, 910, 838, 662. - NMR.: 1,0-2,0/m, 2 H—C(5), —C(6), —C(7), —C(8) und —C(9); 1,83/t, J_{2a,3} und J_{2b,3} je 8,5, 2 H—C(3); 2,98/t, J_{2,3a} und J_{2,3b} je 8,5, 2 H—C(2). - MS.: 138 (M⁺, 10), 120 (11), 110 (18), 96 (26), 82 (16), 81 (100), 68 (23), 67 (67), 55 (13), 54 (22), 41 (13), 39 (8); C₉H₁₄O = 138.

UV.-Bestrahlung eines Gemischs von 3-Methyliden-cyclohexen (43) und Acetaldehyd (44). Zu einer Lösung von 248 mg (2,64 mmol) **43** in 32 ml *n*-Pentan wurde ca. 0,2 ml (ca. 3,56 mmol) frisch destillierter Acetaldehyd gegeben. Nach 20 Std. Bestrahlung destillierte (110°/10 Torr) man den Rückstand der eingedampften Reaktionslösung. Das Destillat (140 mg) wurde durch Chromatographie an 15 g Kieselgel in Pentan/Äther 5:1 aufgetrennt. Zuerst eluierte man nicht umgesetztes Edukt **43** [18 mg, 7,2% (nach Destillation bei 65°/50 Torr)]. Anschliessend (Fraktion 2) wurde ein chromatographisch einheitliches Gemisch der drei Oxetane **49**, **51** und **52** eluiert [75 mg, 20,6% bez. **43** (nach Destillation bei 80°/10 Torr)]. Mittels GC.-Analyse (D: 110°/120) wurde ein Verhältnis **49:51:52** von 45,5:43,5:11 ermittelt³⁸⁾. - Als letzte Fraktion sammelte man nach

³⁸⁾ GC.-Auftrennung siehe Abschnitt 1, UV.-Bestrahlung von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**1**) in *n*-Pentan.

Kugelorhrdestillation (65°/10 Torr) 10,5 mg (2,9%) des *Oxetans* **50**. – Man erhielt die *Oxetane* **49–52** somit in 23,5 Proz. Ausbeute bez. **43** im Verhältnis von **49:50:51:52** wie 40:12,1:38,2:9,7; **49:50** wie 77:23; **51:52** wie 24:76.

2-Methyliden-exo-8-methyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan (**49**). – IR. (CCl₄): 3080, 1642, 1465, 1451, 1439, 1430, 1378, 1349, 1074, 1064, 1044, 1023, 961, 936_s, 890_s, 875. – NMR. (CCl₄, 220 MHz): 1,3–2,3/*m* (5 H) und 2,45–2,65/*m* (1 H), 2 H–C(3), –C(4) und –C(5); 1,39/*d*, *J*_{endo}, H₃C–C(8)^{exo} = 6, H₃C–C(8)^{exo}; 3,05/*d*, *J*_{1,6} = 8 (ferner *J*_{1,endo} = 6), H–C(1); 4,50/*quintett*, *J*_{endo}, H₃C–C(8)^{exo} und *J*_{1,endo} je 6, H–C(8)^{endo}; 4,60/*m* (*W*^{1/2} ca. 5) und 4,68/*m* (*W*^{1/2} ca. 5), H₂C=C(2); 4,79/*d*, *J*_{1,6} = 8 (ferner *J*_{5a,6} und *J*_{5b,6} je 4), H–C(6). – MS.: 138 (*M*⁺, 0,5), 123 (1,5), 94 (80), 79 (100), 77 (15), 67 (19), 55 (6), 53 (9), 43 (6), 41 (15), 39 (16), 29 (5), 27 (11); C₉H₁₄O = 138.

2-Methyliden-endo-8-methyl-7-oxabicyclo[4.2.0]octan (**50**). – IR. (CCl₄): 3080, 1637, 1462, 1438, 1389, 1372_s, 1336, 1305, 1192, 1173, 1150, 1126, 1099, 1073_s, 1051, 1012_s, 984, 963, 938_s, 889_s, 876_s. – NMR.: 1,1–2,8/*m*, 2 H–C(3), –C(4) und –C(5); 1,22/*d*, *J*_{exo}, H₃C–C(8)^{endo} = 6,5, H₃C–C(8)^{endo}; 3,55/*t*, *J*_{1,6} und *J*_{1,exo} je ca. 7,5, H–C(1); 4,58/*m* (*W*^{1/2} ca. 5) und 4,96/*m* (*W*^{1/2} ca. 5), H₂C=C(2); 5,08/*q*, *J*_{exo}, H₃C–C(8)^{endo} = 6,5 (ferner *J*_{1,6} = 7,5), H–C(8)^{exo}; 5,08/*d*, *J*_{1,6} = 7,5 (*W*^{1/2} je ≤ 4), H–C(6). – MS.: 138 (*M*⁺, 1,5), 123 (1), 120 (1), 94 (48), 91 (13,5), 79 (100), 77 (22,5), 67 (12), 66 (9), 53 (9,5), 51 (8), 49 (13), 44 (9), 43 (11), 41 (13), 39 (20,5), 29 (10), 27 (13); C₉H₁₄O = 138.

1ξ-Methyl-2-oxaspiro[3.5]non-5-en (**51**). – IR. (CCl₄): 3020, 1645, 1453, 1445, 1434, 1380_s, 1343, 1317, 1283, 1260, 1242, 1226, 1183, 1133, 1100, 1067, 1057, 1012, 982_s, 956_s, 893, 850_s, 687_s. – NMR.: 1,2–2,2/*m*, 2 H–C(7), –C(8) und –C(9); 1,31/*d*, *J*_{1,H₃C–C(1)} = 6,5, H₃C–C(1); 4,17/*d*, *J*_{3C(5),7C(9)} = 5,5 und 4,47/*d*, *J*_{3C(5),7C(9)} = 5,5, 2 H–C(3); 4,75/*q*, *J*_{1,H₃C–C(1)} = 6,5, H–C(1); 5,70/*d*, *J*_{5,6} = 10 (ferner *J*_{6,7a} und *J*_{6,7b} je 3), H–C(6); 5,88/*d*, *J*_{5,6} = 10 (*W*^{1/2} je ca. 4), H–C(5). – MS.: 120 (2), 108 (22), 94 (45), 91 (15), 79 (100), 77 (7), 66 (8), 65 (7), 53 (9), 51 (7,5), 43 (5), 41 (10,5), 39 (19), 29 (4), 27 (11); C₉H₁₄O = 138.

1ξ-Methyl-2-oxaspiro[3.5]non-5-en (**52**). – IR. (CCl₄): 3020, 1645, 1445, 1375_s, 1056, 972_s, 951_s, 848_s, 697, 690. – NMR.: 1,2–2,2/*m*, 2 H–C(7), –C(8) und –C(9); 1,32/*d*, *J*_{1,H₃C–C(1)} = 6,5, H₃C–C(1); 4,25–4,45/*m* (*AB*-System), 2 H–C(3); 4,61/*q*, *J*_{1,H₃C–C(1)} = 6,5, H–C(1), 5,79/*d*, *J*_{5,6} = 10,5 (ferner *J*_{6,7a} und *J*_{6,7b} je 3), H–C(6); 5,99/*d*, *J*_{5,6} = 10,5 (*W*^{1/2} je ca. 4,5), H–C(5). – MS.: 108 (19), 94 (50,5), 93 (24), 91 (12), 79 (100), 77 (20), 66 (9), 53 (7,5), 51 (6), 43 (6,5), 41 (9), 39 (16), 27 (9); C₉H₁₄O = 138.

UV.-Bestrahlung von Acetaldehyd (**44**) in *n*-Pentan (**53**). Eine Lösung von ca. 2 ml (1,56 g, 35,5 mmol) frisch destilliertem **44** in 1 **53** wurde 27 Std. unter Argon bestrahlt³⁹). Man destillierte das Lösungsmittel ab. Kugelorhrdestillation (100°/10 Torr) des Rückstands lieferte 1,515 g einer farblosen Flüssigkeit, welche nach GC. (E: 126°/120) ca. 65% eines Gemisches der *Alkohole* **54–57** (Ret.-Zeit 3,4 Min.) enthielt²⁹). Gemäss diesem Gehalt berechnet sich die Ausbeute an **54–57** zu 24% bez. **44**. Reinigung des Destillats durch Chromatographie an 130 g Kieselgel in Pentan/Äther 3:1 lieferte nach Kugelorhrdestillation (90°/10 Torr) der reinen Fraktionen⁴⁰) 695 mg (16,9% bez. **44**) eines Gemisches von **54–57**. GC.-Analyse (D: 100°/120) mittels Vergleich mit Referenzverbindungen²⁶) ergab: **54+55** (Ret.-Zeit 12,6 Min., Schulter bei ca. 13 Min.), **56** (Ret.-Zeit 13,1 Min.), **57** (Ret.-Zeit 14,6 Min.). Das mittels GC. ermittelte Verhältnis von **54+55+56:57** betrug 94,5:5,5²⁹). Durch präp. GC. (D:100°/120) wurde ein Teil des Gemisches in 277,5 mg eines Gemisches von **54–56** und 12,5 mg **57** (ca. 13% **54–56** enthaltend) aufgetrennt. Das Gemisch von **54–56**³⁸) lag im Verhältnis von ca. 1:1:1 vor [Bestimmung mittels NMR. in CCl₄+ca. 23 mol% Eu(dpm)₃³⁷) anhand des Integrals der Signale von 3 H–C(6) (**54+55**) sowie 3 H–C(5) und –C(2') (**56**)].

Diastereomergemisch von 3-Methyl-hexan-2-ol (**54** und **55**)²⁶). – IR. (CCl₄): 3630, 3370 br., 1469_s, 1462_s, 1455_s, 1378_s, 1250, 1150, 1090_s, 1059_s, 1026_s, 998, 982, 931_s, 900_s, 873, 852. – NMR. (CCl₄): 0,6–1,0/*m*, 3 H–C(6) und H₃C–C(3); 1,07/*d*, *J*_{1,2} = 6, 3 H–C(1) (**55**); ca. 1,0–1,6/*m*, 2 H–C(4) und –C(5) sowie H–C(3); 1,11/*d*, *J*_{1,2} = 7, 3 H–C(1) (**54**); 2,33/*m* (*W*^{1/2} ca. 4), HO–C(2) 3,4–3,8/*m*, H–C(2). – NMR. [CCl₄+ca. 21 mol% Eu(dpm)₃³⁷] [Gemisch der Diastereomeren **54**

³⁹) 250 W Hg-Mitteldrucklampe, Pyrex-Gefäss (zylindrisch, Wasserkühlung).

⁴⁰) Das Eluat wurde mittels GC. (E: 126°/120) analysiert.

und **55** im Verhältnis von ca. 3:2, Bestimmung anhand des Integrals des Signals von H-C(2)]: 1,43/t, $J_{5a,6}$ und $J_{5b,6}$ je 8, 3 H-C(6) (**55**); 1,51/t, $J_{5a,6}$ und $J_{5b,6}$ je 8, 3 H-C(6) (**54**); 2,1–2,8/m (7 Hauptsignale), 2 H-C(5) (**54** + **55**); 2,8–4,9/m, 2 H-C(4) (**54** + **55**) und H-C(3) (**55**); 3,07/d, $J_{3,H_3C-C(3)} = 6,5$, $H_3C-C(3)$ (**54**); 3,30/d, $J_{3,H_3C-C(3)} = 6,5$, $H_3C-C(3)$ (**55**); 4,33/d, $J_{1,2} = 6,5$, 3 H-C(1) (**54**); 4,50/d, $J_{1,2} = 6,5$, 3 H-C(1) (**55**); 4,9–5,4/m, H-C(3) (**55**); 9,0–9,35/m, H-C(2) (**54**); 9,35–9,65/m, H-C(2) (**55**). – MS.: 101 (2,5), 98 (2,5), 83 (5), 70 (32,5), 59 (4), 55 (18), 45 (100), 44 (15), 43 (33), 41 (14), 39 (5), 29 (8); $C_7H_{16}O = 116$.

3-Äthyl-pentan-2-ol (**56**)²⁶. – IR. (CCl₄): 3630, 3380 br., 1463 s, 1372 s, 1245, 1151, 1085 s, 1034, 1013 s, 934 s, 910, 870 s. – NMR. (CCl₄): 0,8–1,7/m, 2 H-C(4) und –C(1') sowie H-C(3); 0,92/t, $J_{4a,5}$ und $J_{4b,5}$ je 7, 3 H-C(5); 0,92/t, $J_{1,a,2}$ und $J_{1,b,2}$ je 7, 3 H-C(2'); 1,11/d, $J_{1,2} = 6,5$, 3 H-C(1); 2,09 m ($W^{1/2}$ ca. 6), HO-C(2); 3,74/q, $J_{1,2} = 6,5$ (ferner $J_{2,3} = 5$), H-C(2). – NMR. [CCl₄ + ca. 24,5 mol% Eu(dpm)₃³⁷]: 2,20/t und 2,30/t, $J_{4a,5}$ und $J_{4b,5}$ sowie $J_{1,a,2}$ und $J_{1,b,2}$ je 7, 3 H-C(5) und –C(2'); 3,69 und 4,05 je *quintett*, $J_{4a,5}$ und $J_{3,4a}$ sowie $J_{1,a,2}$ und $J_{1,a,3}$ je 7 (ferner $J_{4a,4b}$ sowie $J_{1,a,1-b}$ je 14), $H_a-C(4)$ und –C(1'); 4,2–4,65 m und 4,6–5,05/m, $H_b-C(4)$ und –C(1'); 4,98/d, $J_{1,2} = 6,5$, 3 H-C(1); 5,0–5,4/m, H-C(3); 10,35–10,7/m, H-C(2). – MS.: 101 (2), 98 (1), 83 (2), 70 (38), 59 (5,5), 55 (13), 45 (100), 44 (11), 43 (27), 41 (12), 39 (4), 29 (6,5); $C_7H_{16}O = 116$.

Heptan-2-ol (**57**)²⁶. – IR. (CCl₄): 3630, 3360 br., 1470 s, 1463 s, 1380 s, 1246, 1200, 1148 s, 1088 s, 1055, 1028, 1017, 996, 948 s, 933, 906, 894, 850. – NMR. (CCl₄): 0,75–1,0/m, 3 H-C(7); 1,13/d, $J_{1,2} = 6,5$, 3 H-C(1); 1,33/m ($W^{1/2}$ ca. 9), 2 H-C(3), –C(4), –C(5) und –C(6); 2,80/m ($W^{1/2}$ ca. 2), HO –C(2); 3,5–3,85/m, H-C(2). – NMR. [CCl₄ + ca. 20,5 mol% Eu(dpm)₃³⁷]: 1,21/t, $J_{6,7} = 7$, 3 H –C(7); 1,91/*sextett*, $J = 7$, 2 H-C(6); 2,15–2,5/m (5 Hauptsignale), 2 H-C(5); 3,3–4,1/m, 2 H –C(4); 4,47/d, $J_{1,3} = 6$, 3 H-C(1); 4,25–4,85/m und 5,0–5,5/m, 2 H-C(3); 9,2–9,65/m, H-C(2). – MS.: 101 (5), 98 (6), 83 (13,5), 70 (7), 55 (27), 45 (100), 44 (11), 43 (14,5), 41 (19), 39 (7), 29 (9,5); $C_7H_{16}O = 116$.

Oxydation eines Gemischs von 54–56. Zu einer Lösung von 3,56 g (45 mmol) Pyridin in 100 ml CH₂Cl₂ [durch bas. Alox I (Woelm) filtriert] wurden 2,23 g (22,3 mmol) CrO₃ gegeben [41]. Nach 30 Min. Rühren gab man 256 mg (2,21 mmol) des obigen Gemisches der isomeren Alkohole **54–56**, gelöst in wenig CH₂Cl₂, hinzu. Nach 40 Min. Rühren wurde *n*-Pentan zugegeben, durch *Celite* filtriert, das Filtrat vorsichtig eingedampft, der Rückstand in Pentan aufgenommen, erneut filtriert und das Filtrat 3mal mit je 40 ml 2 N HCl, 2mal mit 10proz. KHCO₃- sowie einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die Wasserphasen wurden 2mal mit Pentan extrahiert. Kugelrohrdestillation (80°/30 Torr) des Rückstands der vorsichtig eingedampften organischen Phasen lieferte 340 mg rohes *Ketongemisch* **58** + **60**, welches durch präparative GC. (D: 95°/100) gereinigt wurde: → 158,5 mg (63%) eines Gemisches von **58** + **60**. Die Ketone **58** und **60** wurden durch Vergleich des NMR.-Spektrums unter Zugabe von Eu(dpm)₃³⁷ mit denjenigen von reinem **58**²⁶ bzw. **60**²⁶ identifiziert. Das Verhältnis von **58**:**60** war ca. 2:1 [Bestimmung anhand der Signale von 3 H-C(6) in **58** sowie 3 H-C(5) und –C(2') in **60**].

3-Methyl-hexan-2-on (**58**)²⁶. – IR. (CCl₄): 1715 s, 1460 s, 1425, 1380, 1355 s, 1267, 1233, 1179, 1137, 1103, 1050, 947, 919, 705. – NMR. (CCl₄): 0,8–1,15/m, 3 H-C(6) und $H_3C-C(3)$; 1,15–1,85/m, 2 H-C(4) und –C(5); 2,07/s, 3 H-C(1); 2,45/*sextett*, $J_{3,H_3C-C(3)}$ und $J_{3,4}$ je 7, H-C(3). – NMR. [CCl₄ + ca. 19mol% Eu(dpm)₃³⁷]: 1,61/t, $J_{5,6} = 7,5$, 3 H-C(6); 2,75–3,2/m (6 Hauptsignale), 2 H-C(5); 3,44/d, $J_{3,H_3C-C(3)} = 7$, $H_3C-C(3)$; 3,3–3,8/m und 4,25–4,65/m, 2 H-C(4); 5,49/s, 3 H-C(1); 5,78/*sextett*, $J_{3,H_3C-C(3)}$ und $J_{3,4}$ je 7, H-C(3). – MS.: 114 (M^+ , 3), 85 (3,5), 72 (66,5), 71 (18,5), 57 (6), 55 (12), 43 (100), 41 (15,5), 39 (8), 29 (11); $C_7H_{14}O = 114$.

3-Äthyl-pentan-2-on (**60**)²⁶. – IR. (CCl₄): 1715 s, 1462 s, 1423, 1384 s, 1364, 1351 s, 1259, 1220, 1178 s, 1136, 1100, 1084, 1043, 956, 903. – NMR. (CCl₄): 0,86/t, $J_{4,5}$ bzw. $J_{1,2}$ je 7, 3 H-C(5) und –C(2'); 1,2–1,85/m (10 Hauptsignale), 2 H-C(4) und –C(1'); 2,05/s, 3 H-C(1); 2,25/t, $J_{3,4a}$ und $J_{1,a,3}$ je 7,5 (ferner $J_{3,4b}$ und $J_{1,b,3}$ je 6), H-C(3). – NMR. [CCl₄ + ca. 18,5 mol% Eu(dpm)₃³⁷]: 1,51/t, $J_{4,5}$ bzw. $J_{1,2}$ je 7,5, 3 H-C(5) und –C(2'); 2,1–2,55/m (2 H) und 2,55–3,0/m (2 H) (je 7 Hauptsignale), 2 H-C(4) und –C(1'); 3,44/s, 3 H-C(1); 3,61/t, $J_{3,4a}$ und $J_{1,a,3}$ je 7,5 (ferner $J_{3,4b}$ und $J_{1,b,3}$ je 6), H-C(3). – MS.: 114 (M^+ , 10), 86 (47), 71 (47,5), 70 (21,5), 55 (21,5), 43 (100), 41 (18,5), 39 (9), 29 (15); $C_7H_{14}O = 114$.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETH Zürich (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden in unserer Instrumentalabteilung

(Leitung für NMR.-Service: Prof. J. F. M. Oth) aufgenommen. Die massenspektroskopischen Analysen verdanken wir Prof. J. Seibl.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 85. Mitt. B. Frei & H. R. Wolf, *Helv.* 59, 82 (1976).
- [2] J. Kossanyi & B. Furth, *L'Actualité Chimique* Nr. 2, 7 (1974) und Nr. 3, 3 (1974); O. L. Chapman & D. S. Weiss, *Org. Photochemistry* 3, 197 (1973).
- [3] N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk & N. Schore, *Accounts chem. Res.* 5, 92 (1972).
- [4] J. C. Dalton & N. J. Turro, *Annu. Rev. physic. Chemistry* 21, 499 (1970).
- [5] W. G. Dauben, L. Salem & N. J. Turro, *Accounts chem. Res.* 8, 41 (1975).
- [6] L. Salem, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 3486 (1974).
- [7] J. D. Coyle & H. A. J. Carless, *Chem. Soc. Rev.* 1, 465 (1972).
- [8] L. Salem, *Pure appl. Chemistry* 33, 317 (1973); L. Salem & C. Rowland, *Angew. Chem.* 84, 86 (1972).
- [9] L. Kaplan in 'Free Radicals' (Editor: J. K. Kochi) 2, 361 (1973), J. Wiley & Sons, New York.
- [10] B. Blank, A. Henne & H. Fischer, *Helv.* 57, 920 (1974); R. Kaptein, R. Freeman & H. D. W. Hill, *Chem. Physics Letters* 26, 104 (1974); G. L. Closs & C. E. Doubleday, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 9248 (1972); 95, 2735 (1973); H. D. Roth, *Mol. Photochemistry* 5, 91 (1973).
- [11] W. D. Stohrer, P. Jacobs, K. H. Kaiser, G. Wiech & G. Quinkert, *Fortschr. chem. Forsch.* 46, 181 (1974).
- [12] J. D. Coyle, *J. chem. Soc. (B)* 1971, 1736.
- [13] R. O. Duthaler & C. Ganter, *Helv.*, im Druck.
- [14] A. Padwa & A. Battisti, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 521 (1972).
- [15] C. Ganter & J.-F. Moser, *Helv.* 51, 300 (1968) sowie 52, 725 und 967 (1969).
- [16] C. Ganter & J.-F. Moser, *Helv.* 54, 2228 (1971).
- [17] W. C. Agosta & S. Wolff, *J. Amer. chem. Soc.* 97, 456 (1975).
- [18] H. Kato, N. Miyamoto, M. Kawanisi & H. Nozaki, *Tetrahedron* 26, 2975 (1970).
- [19] H. C. Brown, E. F. Knights & R. A. Coleman, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 2144 (1969).
- [20] J. I. G. Cadogan, D. H. Hey & S. H. Ong, *J. chem. Soc.* 1965, 1939.
- [21] E. N. Marvell, R. S. Knutson, T. McEwen, D. Sturmer, W. Federici & K. Salisbury, *J. org. Chemistry* 35, 391 (1970).
- [22] E. N. Marvell, D. Sturmer & R. S. Knutson, *J. org. Chemistry* 33, 2991 (1968).
- [23] R. O. Duthaler & C. Ganter, *Helv.* 58, 1366 (1975).
- [24] A. C. Cope, D. L. Nealy, P. Scheiner & G. Wood, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3130 (1965); L. Cagliotti, *Tetrahedron* 22, 487 (1966); M. Fischer, Z. Pelah, D. H. Williams & C. Djerassi, *Chem. Ber.* 98, 3236 (1965).
- [25] D. Gravel, S. Rahal & A. Regnault, *Canad. J. Chemistry* 50, 3846 (1972).
- [26] C. D. Gutsche, I. Y. C. Tao & J. Kozma, *J. org. Chemistry* 32, 1782 (1967).
- [27] H. O. House, H. Babad, R. B. Toothill & A. W. Noltes, *J. org. Chemistry* 27, 4141 (1962).
- [28] W. J. Bailey & J. C. Goosens, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 2804 (1956); E. J. Corey & G. T. Kwiatkowski, *ibid.* 88, 5652 (1966).
- [29] P. J. Wagner, *Accounts chem. Res.* 4, 168 (1971).
- [30] B. M. Trost & M. J. Bogdanowicz, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 5321 (1973); B. M. Trost, R. LaRochelle & M. J. Bogdanowicz, *Tetrahedron Letters* 1970, 3449; J. E. McMurry & A. P. Coppolino, *J. org. Chemistry* 38, 2821 (1973).
- [31] W. C. Herndon, *Fortschr. chem. Forsch.* 46, 141 (1974); *idem*, *Chem. Reviews* 72, 157 (1972).
- [32] J. A. Barltrop & H. A. J. Carless, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8761 (1972).
- [33] R. R. Hautala, K. Dawes & N. J. Turro, *Tetrahedron Letters* 1972, 1229.
- [34] H. Weikamp & F. Korte, *Tetrahedron Suppl.* Nr. 7, 75 (1966); N. C. Yang, M. Kimura & W. Eisenhardt, *J. Amer. Soc.* 95, 5058 (1973); N. C. Yang & W. Eisenhardt, *ibid.* 93, 1277 (1971).
- [35] N. C. Yang & D.-D. H. Yang, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2913 (1958); P. Singh, *J. chem. Soc. (C)* 1971, 714.
- [36] H. Felkin, C. Frajermer & G. Roussi, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 3704.
- [37] J. Fauvarque & J.-F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 160.

- [38] *F. Asinger, W. Schäfer, G. Herkelmann, H. Römgers, B. D. Reintges, G. Scharein & A. Wegert*, Liebig's Ann. Chem. 672, 156 (1964); *G. Rabilloud*, Bull. Soc. chim. France 1966, 634.
 [39] *R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, Helv. 55, 1809 (1972).
 [40] *C. D. Hurst & B. Rudner*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5157 (1951).
 [41] *R. Ratcliff & R. Rodehurst*, J. org. Chemistry 35, 4000 (1970).

36. Migration du groupe éthoxycarboxyle dans la transposition de *Wagner-Meerwein*

par **Trung Hieu Phan**¹⁾ et **Hans Dahn**

Institut de chimie organique, Université de Lausanne

(7. XI. 75)

Ethoxycarbonyl group migration in the *Wagner-Meerwein* rearrangement. –

Summary. 13 β -Hydroxy-esters have been treated with P_2O_5 in benzene at 80°. Olefin-forming dehydration, when possible, was found to be the main reaction. When this is excluded, tertiary or benzylic hydroxy-esters react in a manner most easily explained by migration of the COOEt group, thus avoiding the formation of α -carbonyl-carbenium ions. On the other hand, in primary hydroxy-esters (incapable of direct olefin formation), phenyl and methyl groups migrate in preference to COOEt, indicating in this case a concerted reaction.

Parmi les réactions de transposition de groupes vers un centre pauvre en électrons, on connaît certains exemples de migration de groupes électronégatifs tels que les groupes carboxylate, ester, amide etc. [1]. De telles migrations ont été trouvées lors de transpositions benzilique [2], pinacolique [3] et époxydique [4]. En ce qui concerne le réarrangement de *Wagner-Meerwein*, nous n'avons trouvé dans la littérature qu'un seul exemple de migration d'un tel groupe: la transformation de l'hydroxy-3-diméthyl-2,2-phényl-3-propionate d'éthyle (**1**) observée par *Blaise & Courtot* en 1906 [5]²⁾. Nous présentons ici les résultats d'une première étude systématique au sujet de ce type de transposition.

Synthèses. – Nous avons préparé 13 β -hydroxyesters dont 3 étaient inconnus:

| | | | | | | | |
|--|---------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|
| | | | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | |
| | R ³ | R ¹ | 1 | Me | Me | Ph | H |
| | | | 2 | Me | Me | Ph | Ph |
| | R ⁴ -C—C-COOEt | | 3 | Me | Me | Ph | Me |
| | | | 4 | Me | Me | <i>t</i> -But. | H |
| | OH | R ² | 5 | Et | Et | Ph | H |
| | | | 6 | Me | H | Ph | H |
| | | | 7 | Ph | Me | Ph | H |
| | | | 8 | Ph | Me | Me | Me |
| | | | 9 | Ph | H | Me | Me |
| | | | 10 | Ph | H | Me | H |
| | | | 11 | Me | Me | H | H |
| | | | 12 | Ph | Me | H | H |
| | | | 13 | Ph | Ph | H | H |

¹⁾ Extrait de la thèse de *Trung Hieu Phan*, EPF. Lausanne, N° 169 (1974).

²⁾ On a récemment décrit la migration de groupes phosphinyle dans la transposition de *Wagner-Meerwein* [6].