

Tabelle 2. Zur Aminosäuresequenz-Analyse in Tripeptid-Derivaten: Beobachtete maximale Messfehler (bei je 3 Einzelmessungen)

Tripeptid bzw. Gemisch	Maximale Abweichung des Mittelwertes vom erwarteten, ganzzahligen Wert	Abweichungen vom Mittelwert	
		niedrigster Einzelwert	höchster Einzelwert
1	0,18	0,31	0,39
2	0,15	0,16	0,20
3	0,18	0,19	0,21
1 + 2	0,39	0,12	0,12
2 + 3	0,13	0,20	0,18
1 + 3	0,21	0,18	0,19
1 + 2 + 3	0,19	0,24	0,22

Die maximalen Einzelfehler traten durchwegs bei der CO-Abspaltung aus dem ($M - \text{OCH}_3$)⁺-Ion auf.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Biemann, Biochemical Applications of Mass Spectrometry, Editor: G. E. Waller, Wiley-Interscience, New-York, London, Sydney 1972, pp. 405–428.
 [2] U. P. Schlunegger, Angew. Chem. 87, 731–740 (1975).
 [3] U. P. Schlunegger, Helv. 58, 65 (1975).

47. Photochemische Reaktionen

87. Mitteilung [1]

Zur Photolyse von 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on¹⁾

von Rudolf Otto Duthaler und Camille Ganter

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

(29. IX. 75)

Photolysis of Bicyclo[3.3.1]nonan-2-one. – *Summary.* Disproportionations, the secondary processes available to the acyl-alkyl biradical **b** ($X(9) = 0$) formed from 9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-ones **a** ($X(9) = 0$) in a primary photochemical process by α -cleavage (Norris type I cleavage) were studied. Special attention was paid to the selectivity between the two possible H-abstractions: the one at C(3) (\rightarrow ketene **c**, $X(9) = 0$) and the other one at C(8) (\rightarrow alkenal **d**, $X(9) = 0$) and to the selectivity of the H-abstraction at a definite methylene group (C(3) or C(8)). In the case of ketene formation (\rightarrow **c**, $X(9) = 0$) the specificity of the insertion of the migrating H-atom at C(1) was studied. *endo*-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-one (**6**) and derivatives of it (**7**, **8**, **16**, **17**, **19**, **21**, **30** and **38**) as well as *exo*-6-hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-one (**41**) and its derivative **42** were used as substrates.

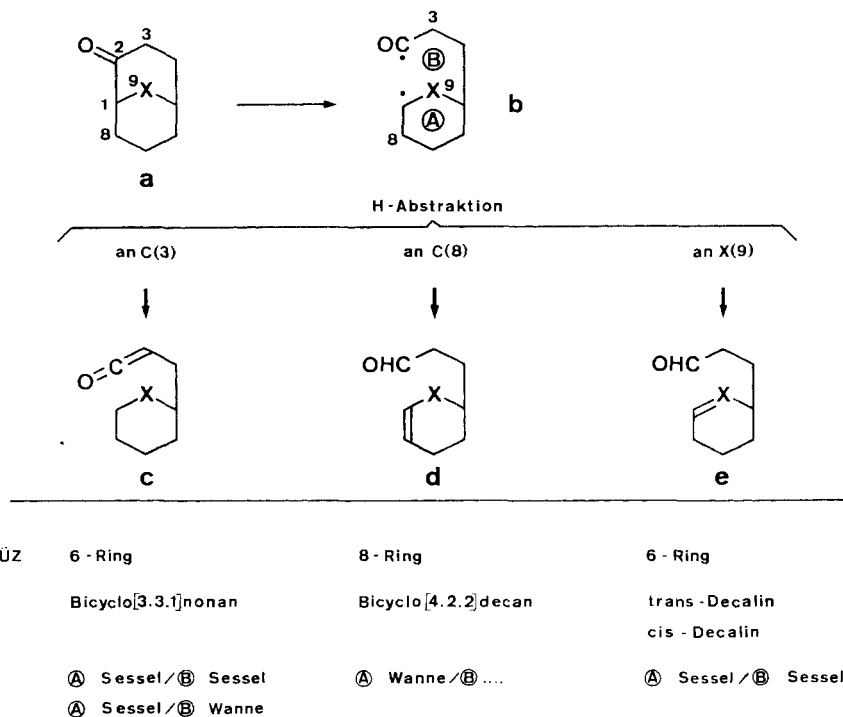
UV-irradiation of **6** in benzene yielded 1,5-dioxa-2-*cis*-decalone (**44**) by way of a ketene **g** ($R = H$) as demonstrated by the photolysis of **7** (\rightarrow **45**), **8** (\rightarrow **43**), and **17** (\rightarrow **47**). Specific labelings with deuterium proved that H-abstraction occurs intramolecularly at C(3) (e.g. **16** \rightarrow **54**; **6** + **16** \rightarrow **44** + **54**), that one of the H-atoms at C(3) migrates specifically to C(1) (**21** \rightarrow **55**,

¹⁾ Aus der Dissertation (Nr. 5108, ETHZ, 1973) von R. O. Duthaler. Über einen Teil der Resultate wurde von C. Ganter bereits an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Neuchâtel (11./12. 10. 1974) berichtet.

19 → **56**), *endo*-H-C(3) being favored by a factor of 6. The abstraction showed an unexpected primary isotope effect of about 2.

UV.-irradiation of **41** in benzene yielded in addition to the expected 1,5-dioxa-2-*trans*-decalone (**63**) about 3% of an isomeric compound **67** which probably results from H-abstraction at C(8) (→ alkenal **65**) followed by cyclisation.

Bei Disproportionierungen der durch UV.-Bestrahlung in einem photochemischen Primärprozess, ausgehend von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-onen **a**, durch α -Ketonspaltung²⁾ entstehenden (Acyl-alkyl)-Biradikale³⁾ **b** sind *a priori* intramolekulare H-Abstraktionen an drei verschiedenen Zentren möglich, welche je zu einem konstitutionsisomeren Produkt führen, nämlich an C(3) (→ Keten **c**), an C(8) (→ Alkenal **d**) und an X(9) (→ Alkenal **e**). Besitzt das (Acyl-alkyl)-Biradikal **b** eine Lebensdauer, welche Konformationsänderungen erlaubt, bevor eine intramolekulare H-Übertragung

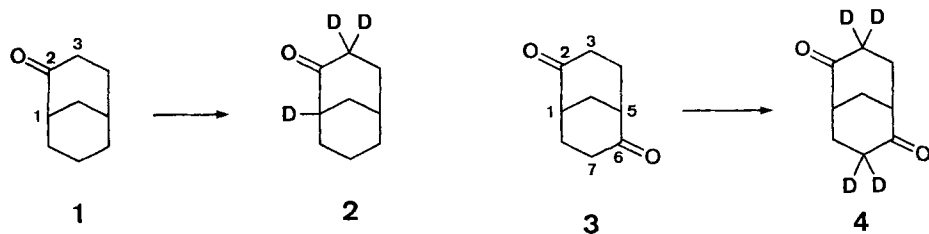


stattfindet, so ist anhand von Abschätzungen der durch sterische Wechselwirkungen und unterschiedliche Ringgrößen bedingten Energiedifferenzen zwischen den reaktiven konformationsisomeren (Acyl-alkyl)-Biradikalen, welche zu entsprechenden Übergangszuständen (ÜZ) führen, eine H-Abstraktion eher an X(9) als an C(3) und eher an C(3) als an C(8) zu erwarten⁴⁾. Ein analoges Resultat, H-Abstraktion an

²⁾ Vgl. einige neuere Übersichtsartikel [2-5] und die dort angegebenen zahlreichen Literaturstellen sowie [6-8].

³⁾ Zur Definition und Beschreibung von Biradikalen vgl. u.a. [9-11]. Zum direkten Nachweis von radikalischen Zwischenprodukten vgl. [12-15].

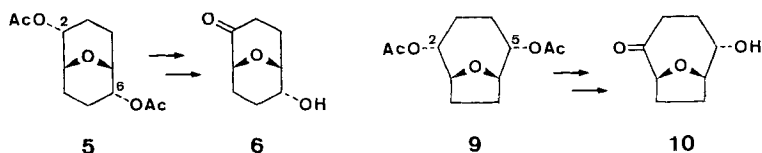
⁴⁾ Vgl. die ausführliche Diskussion in unserer Mitteilung «Zur Photolyse von Bicyclo[3.3.1]nonan-2-on (a: X(9) = CH₂)» [1].



saurer Katalyse, wie im Fall von Bicyclo[3.3.1]nonan-2,6-dion (**3**) gezeigt wurde, nur je die beiden H-Atome an C(3) und C(7) (\rightarrow **4**), nicht aber H-C(1) und H-C(5) an den Brückenköpfen.

Behandlung von *endo*-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**6**) [20] mit einer 3,5proz. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{D}_2\text{O}$ -Lösung bei Raumtemperatur führte zum Einbau von drei Deuteriumatomen (\rightarrow **16**⁸⁾), wie aus MS.- und NMR.-Spektren erkennbar war. Vergleich des NMR.-Spektrums von **16** mit demjenigen des Edukts **6** zeigte, dass bei **16** zwischen δ 1,0 und 2,5 das Signal von *endo*-H-C(3), bei δ 2,5–3,0 dasjenige von *exo*-H-C(3) und bei δ 4,03 jenes von H-C(1) nicht mehr vorhanden war. Reaktion des Ketons **6** mit einer 10proz. $\text{DCl}/\text{D}_3\text{PO}_4$ -Lösung in D_2O [24] führte zum dideuterierten Keton **21**⁸⁾. Aus diesem NMR.-Spektrum ging hervor, dass nur die zwei H-Atome an C(3) ausgetauscht worden waren. Durch Behandlung des trideuterierten Ketons **16**

⁸⁾ Die Synthese des Edukts **6** erfolgt aus dem [3.3.1]-Diacetat **5** [20], welches seinerseits jeweils im Gemisch mit dem [4.2.1]-Diacetat **9** anfällt. **5** und **9** lassen sich durch fraktionierte

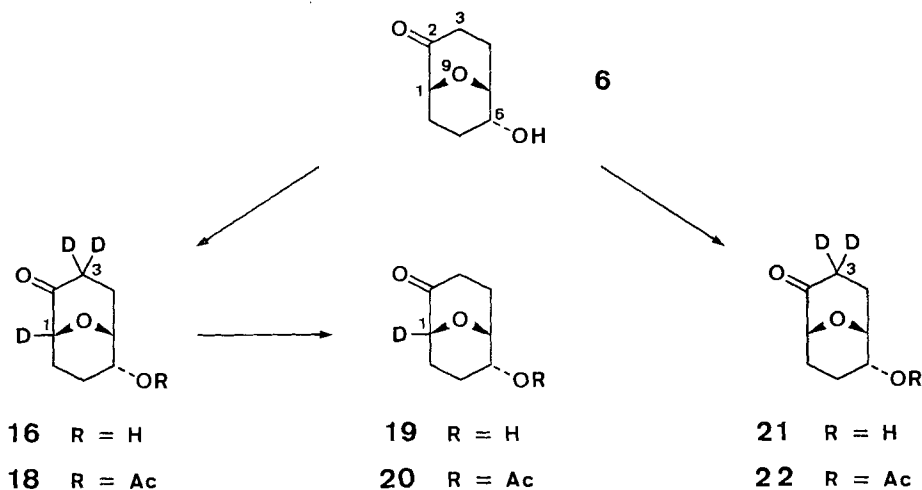


Kristallisation auftrennen. Für gewisse Untersuchungen an **6** kann darauf verzichtet und von einem Gemisch der Ketone **6** und **10** (letzteres entstanden aus **9**) ausgegangen werden, da bei dessen Photolyse das aus **6** entstehende Hauptprodukt **44** sehr leicht und praktisch quantitativ aus dem komplexen Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann (vgl. Abschnitt 2). Analoges gilt für die Bestrahlung von Gemischen von Derivaten der Ketone **6** und **10**.

Aus demselben Grund wurden auch basen- und säurekatalysierte Deuterierungen an Gemischen der Hydroxy-ketone **6** und **10** durchgeführt (vgl. exper. Teil). Neben den aus **6** entstandenen Verbindungen **16**, **19** und **21** bildeten sich deshalb ebenfalls die tri-, di- und

	R^1	R^2	R^3
11	H	H	D
12	D	D	H
13	D	D	D
14	D	H	H
15	H	D	H

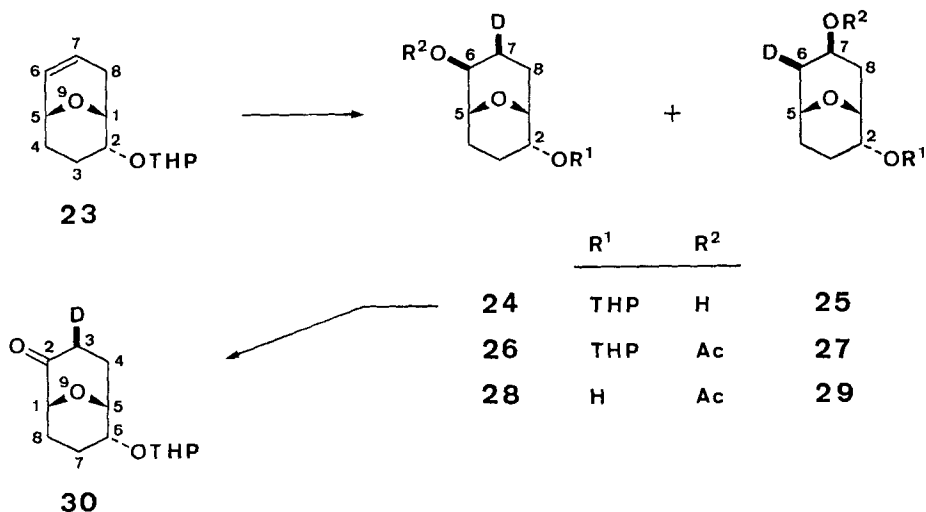
monodeuterierten *endo*-5-Hydroxy-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan-2-one **12**⁶⁾, **15** und **14**, welche jedoch nicht weiter untersucht wurden.



mit wässriger Säure konnte schliesslich das an C(1) monodeuterisierte Keton **19**⁸⁾ erhalten werden. Alle drei Ketone **16**, **19** und **21** wurden auch als deren Acetate **18**, **20** und **22** charakterisiert.

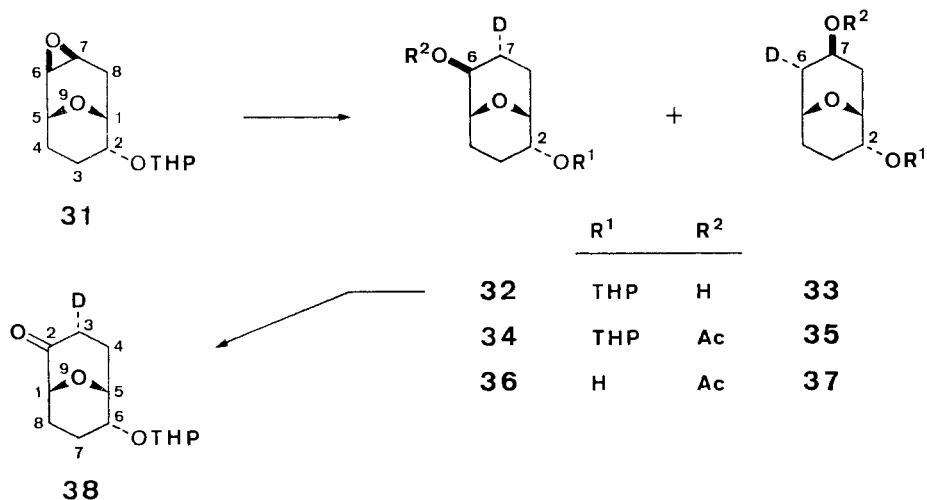
Die spezifisch *exo*-3- und *endo*-3-monodeuterisierten Ketone **30** und **38** wurden in Analogie zu bereits ausgearbeiteten Reaktionsfolgen mit undeuterierten Verbindungen [20] ausgehend vom ungesättigten Tetrahydropyranyläther **23** bzw. dem Tetrahydropyranlyoxy-epoxid **31** hergestellt.

Deuteriobrierung von **23** [20] führte zu einem Gemisch der spezifisch *exo*-deuterierten Alkohole **24** und **25**⁹⁾, welches durch Acetylierung (\rightarrow **26** + **27**) und

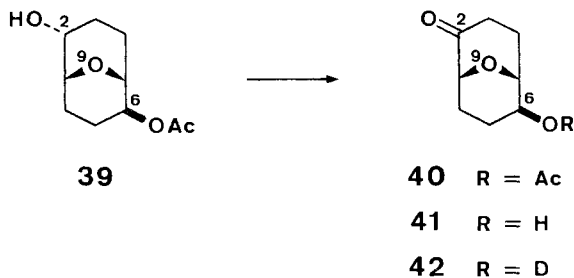


⁹⁾ Die *exo*-Lage des D-Atoms in **24** bzw. **25**, welche auf Grund des Mechanismus der Deuteriobrierung (*cis*-Addition an die Doppelbindung und Erhaltung der Konfiguration bei der Oxydation des Organoborans mit H₂O₂) zu erwarten ist, folgt eindeutig aus den NMR.-Daten (CDCl₃) von **28** [4,77 (*d*, J_{endo,7endo} = 3,5, ferner J_{5,6endo} = 2), *endo*-H-C(6)] bzw. **29** [5,45 (*d*, J_{endo,8exo} = 11, ferner J_{endo,7endo} und J_{endo,8endo} je 6), *endo*-H-C(7)].

anschliessende Tetrahydropyranyläther-Spaltung in ein trennbares Gemisch der Hydroxy-acetate **28** und **29** umgewandelt wurde. Letztere wurden beide einzeln über die Tetrahydropyranyläther **26** und **27** in die Alkohole **24** und **25** zurückgeführt. Oxydation mit $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ -Komplex in CH_2Cl_2 lieferte schliesslich aus **24** das Keton **30**¹⁰⁾. Dessen NMR.-Spektrum unterschied sich von demjenigen des entsprechenden undeuterten Ketons **8** durch das Fehlen des Signals zwischen δ 2,4 und 2,9, welches demzufolge bei **8** dem *exo*-H-C(3) zuzuordnen ist.



LiAlD_4 -Reduktion des Epoxids **31** [20] ergab ein Gemisch der spezifisch *endo*-deuterten Alkohole **32** und **33**¹¹⁾, welches durch Acetylierung (\rightarrow **34** + **35**) gefolgt von Tetrahydropyranyläther-Spaltung in ein trennbares Gemisch der Hydroxy-acetate **36** und **37** umgewandelt wurde. **36** wurde mit Dihydropyran und Säure behandelt (\rightarrow **34**) und anschliessend basisch verseift (\rightarrow **32**). Oxydation von **32** mit $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ -Komplex in CH_2Cl_2 führte schliesslich zum Keton **38**¹⁰⁾. Im NMR.-



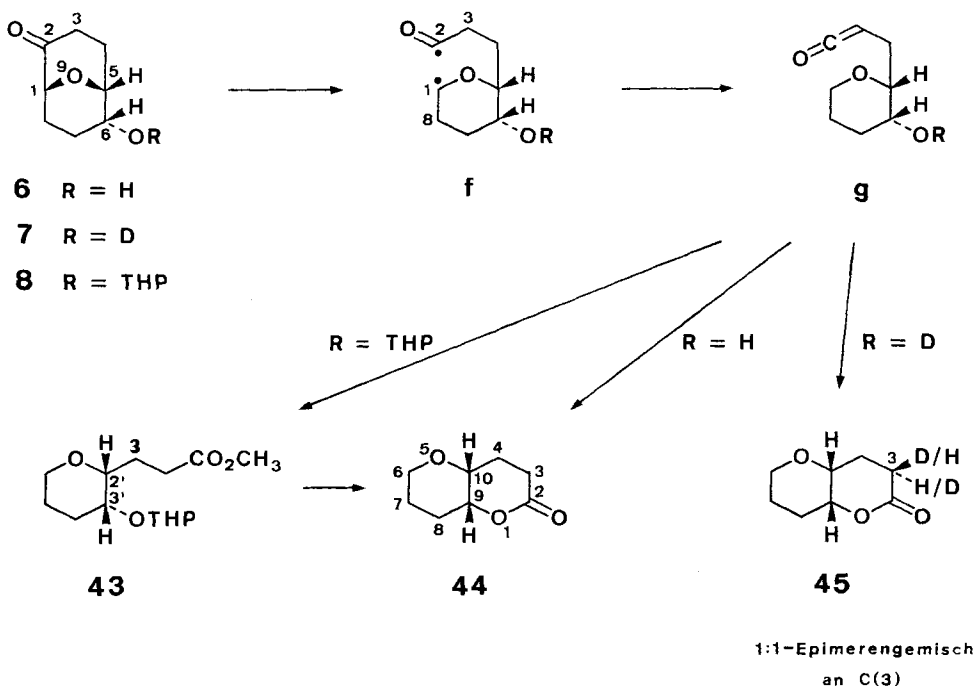
¹⁰⁾ Man beachte bei **30** und **38** (in Analogie zu früheren Arbeiten [20]) die gegenüber den vorausgegangenen Verbindungen **23–29** bzw. **31–37** andersartige Numerierung, welche sich durch Vertauschung von C(2) und C(6) ergeben hat.

¹¹⁾ Die *endo*-Lage des D-Atoms in **32** bzw. **33**, welche aus der reduktiven *trans*-Öffnung des *exo*-Epoxids zu erwarten ist, folgt eindeutig aus den NMR.-Daten (CDCl_3) von **36** [$J_{6,7}^{\text{endo}, \text{exo}} = 3$, ferner $J_{5,6}^{\text{endo}} = 2$, *endo*-H-C(6)] bzw. **37** [$J_{6,7}^{\text{exo}, \text{endo}} = 7$, ferner $J_{7,8}^{\text{endo}, \text{exo}} = 7$], *endo*-H-C(7)].

Spektrum erscheint das Signal von *exo*-H-C(3) bei δ 2,75 als Triplet (J je 10), welches noch durch kleinere Kopplungen zusätzlich aufgespalten ist.

exo-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**41**)⁶ [IR.(CHCl₃): 3580, 3430, 1730] erhielt man durch Oxydation des Hydroxy-acetats **39** [20] mit CrO₃/Pyridin-Komplex in CH₂Cl₂ (\rightarrow **40**[NMR.(CCl₄): 4,52/ m ($w_{1/2}$ ca. 6), *endo*-H-C(6)]) gefolgt von basischer Hydrolyse.

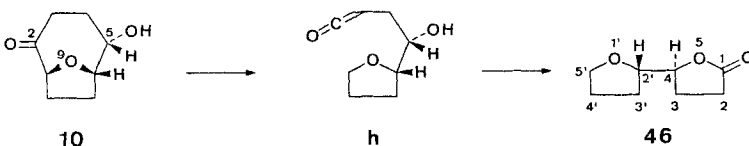
2. UV.-Bestrahlungen¹²⁾. – Aus dem Reaktionsgemisch der UV.-Bestrahlung von *endo*-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**6**) in Benzol konnte als einziges flüchtiges Produkt in 73proz. Ausbeute das Lacton **44** isoliert werden. Bei der Photolyse eines Gemisches von **6** und dem isomeren Bicyclo[4.2.1]nonan-2-on **10** (Verhältnis ca. 2:1)⁸) liess sich Lacton **44** durch Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch ebenfalls erhalten¹³⁾¹⁴⁾. Die Struktur des Photoprodukts 1,5-Dioxa-2-*cis*-decalon (**44**)



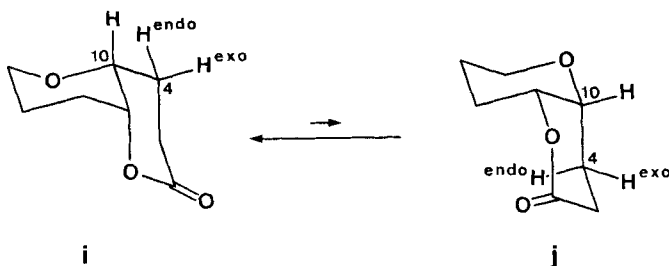
¹²⁾ Argon-Atmosphäre, Hg-Mitteldrucklampe (80 oder 125 W), Pyrex-Gefässe.

¹³⁾ Dieser Versuch wurde in unserer Arbeitsgruppe erstmals von K. Wicker (Diplomarbeit ETHZ, 1966) ausgeführt. Vgl. auch die Fussnote 7 in [25].

¹⁴⁾ Gas-chromatographisch konnte aus diesem Gemisch auch das aus **10** über das Keten **h** entstandene 4-(2'-Tetrahydrofuran-yl)-butyrolacton (**46**) [IR.(CHCl₃): 1770] isoliert werden. Unabhängige UV.-Bestrahlung von Keton **10** allein in Benzol ergab **46** in 68proz. Ausbeute.



folgt vor allem aus den IR.- [(CHCl₃): 1730] und NMR.-Daten¹⁵). Die *cis*-Verknüpfung der Ringe, welche bereits aus der *syn*-Stellung von H-C(5) und *exo*-H-C(6) im Edukt **6** folgt, wird durch die kleine Kopplungskonstante $J_{9,10} = 1,5$ der Brückenkopf-Wasserstoffatome bestätigt. Der grosse Unterschied (0,46 ppm) zwischen den chemischen Verschiebungen von *ax*-H-C(6) und *äq*-H-C(6) sowie die Unterscheidbarkeit von *trans*-diaxialen und *trans*-diäquatorialen Kopplungskonstanten lässt bei **44** auf eine starre Konformation oder eine starke Bevorzugung der einen der beiden Sessel/



Sessel-Konformationen (**i** und **j**) schliessen¹⁶). Die Kopplungskonstanten des Brückenkopf-Wasserstoffatoms H-C(10) mit den benachbarten Methylen-Wasserstoffatomen H₂C(4) ($J_{4endo,10}$ und $J_{4exo,10}$ je 3,5) zeigen, dass das Konformere **i** stabiler ist. Für das Konformere **j** würde man für $J_{4endo,10}$ (*trans*-diaxiale Stellung der entsprechenden H-Atome) mindestens einen Wert von *ca.* 10 Hz erwarten.

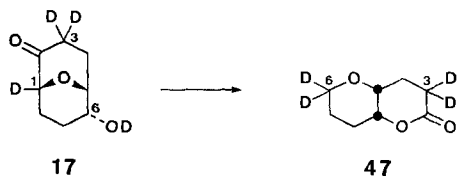
Die Entstehung des Lactons **44** kann durch Bildung eines Ketens **g** (R = H) *via* *Norrish*-Typus I-Spaltung des Ketons **6** (\rightarrow **f**: R = H) gefolgt von Disproportionierung (H-Abstraktion an C(3)), erklärt werden. Einen Beweis für das Keten-Zwischenprodukt **g** lieferten u.a. die UV.-Bestrahlungen der Ketone **7**⁶) und **8**.

Bei der Photolyse des Deuterioxy-ketons **7** (im Gemisch⁸) mit dem entsprechenden [4.2.1]-Keton **11**⁶) in Dioxan konnte man aus dem Reaktionsgemisch das zu > 95% monodeuterierte Lacton **45** isolieren. Dessen NMR.-Spektrum zeigte, dass es sich um ein (1:1)-Gemisch der an C(3) epimeren Verbindungen handelte, d.h. es wurde in α -Stellung zur Carbonylgruppe des Lactons ein D-Atom eingebaut, was die intramolekulare Reaktion des Ketens **g** (R = D) mit der Deuterioxygruppe belegt¹⁷).

¹⁵) Im 220-MHz-Spektrum (CDCl₃) von **44** erscheinen praktisch alle Signale der 10-H-Atome bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen (vgl. exper. Teil). Spin,Spin-Entkopplungsexperimente ermöglichten eine genaue Zuordnung der Signale, was auch eindeutige Strukturbestimmungen der deuterierten Lactone **45**, **47**, **54**, **55**, **56** und **57** erlaubte.

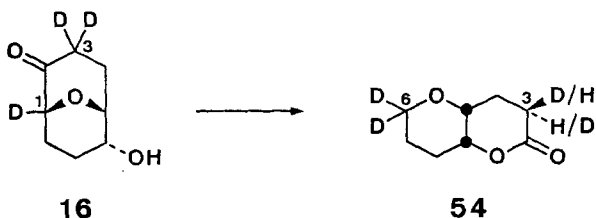
¹⁶) Über konformative Untersuchungen an 1,5-Dioxa-*cis*-decalinen werden wir in einer andern Arbeit ausführlich berichten [26].

¹⁷) In einem analogen Versuch ergab die UV.-Bestrahlung des tetradeuterierten Ketons **17** (im Gemisch⁸) mit dem entsprechenden [4.2.1]-Keton **13**⁶) in Dioxan das tetradeuterierte Lacton **47**.



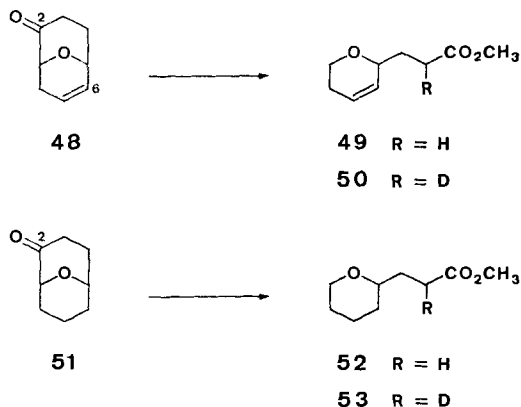
Ein Keten-Zwischenprodukt (\mathbf{g} : R = THP) konnte auch intermolekular abgefangen werden. So erhielt man bei der Photolyse des Tetrahydropyranloxy-ketons **8** in Methanol 56,5% des Methylesters **43**¹⁸⁾. Behandlung mit Methansulfonsäure in abs. Methanol (Tetrahydropyranyläther-Spaltung), gefolgt von Umsetzung mit Methansulfonsäure in Tetrahydrofuran, ergab zu 81% das Lacton **44**.

Zum Nachweis der H-Wanderung von C(3) nach C(1) bei der Bildung des Keten-Zwischenprodukts bestrahlte man u.a. das trideuterierte Keton **16** (im Gemisch⁸⁾ mit



dem entsprechenden [4.2.1]-Keton **12**)¹³⁾¹⁹⁾. Das gebildete Lacton **54** hatte neben einem D-Atom an C(3)²⁰⁾ deren zwei an C(6)²¹⁾. Im NMR.-Spektrum von **54** fehlten im Vergleich zu demjenigen des undeutierten Lactons **44**¹⁵⁾ die beiden Signale für *exo*-H-C(6) (δ 3,55) und *endo*-H-C(6) (δ 4,01).

¹⁸⁾ In diesem Zusammenhang ist auf eine Arbeit von *Padwa & Battisti* [18] hinzuweisen, in welcher die Autoren beschreiben, dass UV.-Bestrahlung der sehr ähnlichen Systeme 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-6-en-2-on (**48**) und 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**51**) in Methanol zum



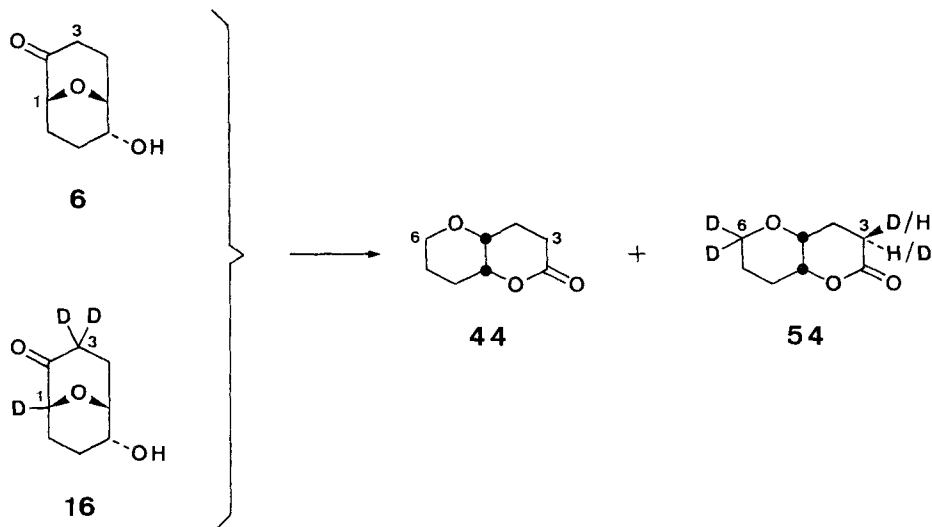
Ester **49** bzw. **52** führten. Anhand des Deuteriumeinbaus bei Experimenten in CH₃OD (\rightarrow **50** bzw. **53**) konnte gezeigt werden, dass diese Reaktionen ebenfalls über ein Keten-Zwischenprodukt (*via* α -Ketonspaltung von **48** bzw. **51**) ablaufen.

¹⁹⁾ Einen weiteren Beweis lieferte auch die Photolyse des an C(3) dideutierten Ketons **21** (\rightarrow Lacton **55**), welche im Zusammenhang mit der Spezifität des Einbaus des wandernden H-Atoms besprochen wird (vgl. weiter unten) sowie jene des tetradeutierten Ketons **17** (vgl. Fussnote 17).

²⁰⁾ Wie NMR.-Spektren (220 MHz) zeigten, handelt es sich um ein 1:1-Gemisch der an C(3) epimeren Verbindungen.

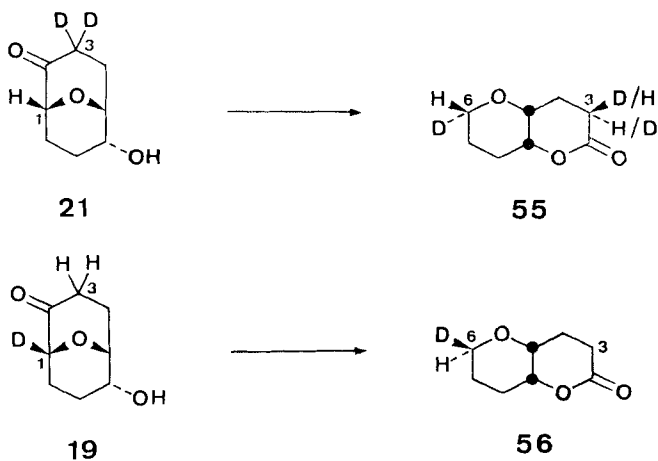
²¹⁾ C(1) im Edukt entspricht C(6) im Photoprodukt.

Beim Bestrahlen eines *ca.* (1:1)-Gemischs von undeutertem Keton **6** und tri-deutertem Keton **16** konnten nur das undeuterte Lacton **44** und das trideuterte



Lacton **54** nachgewiesen werden. Aus der Nichtbildung von mono- und dideuterten Produkten kann eine intermolekulare H-Wanderung eindeutig ausgeschlossen werden, d.h. bei der Ketenbildung findet eine intramolekulare H-Abstraktion an C(3) durch das Alkylradikal an C(1) statt.

Aus sterischen Gründen (6-Ring-Übergangszustand, Bicyclo[3.3.1]nonan⁴⁾) ist zu erwarten, dass eine intramolekulare Wanderung eines H-Atoms von C(3) nach C(1) nur unter Erhaltung der räumlichen Anordnung an C(1) möglich ist, auch wenn an C(1) ein planares Radikal ausgebildet wird²²⁾. Demzufolge müsste bei der



²²⁾ Vgl. auch analoge Überlegungen von *Meinwald & Schneider* [27] bei der Ableitung der Struktur des Photoproducts von Carvoncampher.

Photolyse des an C(3) dideuterierten Ketons **21** durch D-Wanderung das an C(6) spezifisch *endo*-deuterierte Lacton **55**, beim Bestrahlen des an C(1) monodeuterierten Ketons **19** durch H-Wanderung das an C(6) spezifisch *exo*-deuterierte Lacton **56** entstehen. Die entsprechenden Versuche²³⁾ bestätigten diese Voraussagen. Aus dem NMR.-Spektrum von **55** ist ersichtlich, dass neben dem D-Atom an C(3)²⁰⁾ ein D-Atom spezifisch an C(6) eingebaut wurde. Verglichen mit dem undeuterierten Lacton **44**¹⁵⁾ ist im NMR.-Spektrum von **55** bei δ 4,01 kein Signal ($\ddot{a}q$ -H-C(6)) vorhanden. Die Strukturierung des verbleibenden Signals von *ax*-H-C(6) ist wegen des Einbaus von $\ddot{a}q$ -D-C(6) durch das Fehlen der geminalen H-Kopplung ($J_{\delta\text{endo},\delta\text{exo}} = 11$) gekennzeichnet. Im NMR.-Spektrum des monodeuterierten Lactons **56** tritt hingegen das Signal für *ax*-H-C(6) bei δ 3,55 nicht auf. Die Strukturierung des verbleibenden Signals von $\ddot{a}q$ -H-C(6) ist wiederum durch die Abwesenheit der geminalen H-Kopplung charakterisiert. In der bevorzugten «O-inside»-Konformation **i**¹⁶⁾ des Lactons entspricht $\ddot{a}q$ -H-C(6) der *endo*- und *ax*-H-C(6) der *exo*-Lage.

Spezifität des Deuteriumeinbaus an C(6) kommt auch in den IR.-Spektren von **55** und **56** zur Geltung. Während die Streckschwingungen der D-Atome an C(3) kaum feststellbar sind, geben die (C-D)-Bindungen von C(6) zu spezifischen IR.-Absorptionen Anlass. Ein *endo*-ständiges Deuterium an C(6) führt zu einer Bande bei *ca.* 2200, ein *exo*-ständiges zeigt eine Absorption bei *ca.* 2100 (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. (C-D)-Schwingungsbanden der Verbindungen **45**, **47**, **54**, **55**, **56** und **57**

Verbindung	<i>endo</i> -C(6)	<i>exo</i> -C(6)	C(3)	$\nu(\text{C-D})$ [cm ⁻¹]		
45	H	H	H + D ²⁰⁾	–	–	–
47	D	D	D + D	2220	2090	(2155)
54	D	D	H + D ²⁰⁾	2220	2085	–
55	D	H	H + D ²⁰⁾	2210	–	–
56	H	D	H + H	–	2110	–
57 ²⁴⁾	D	H	H + H	2210	–	–

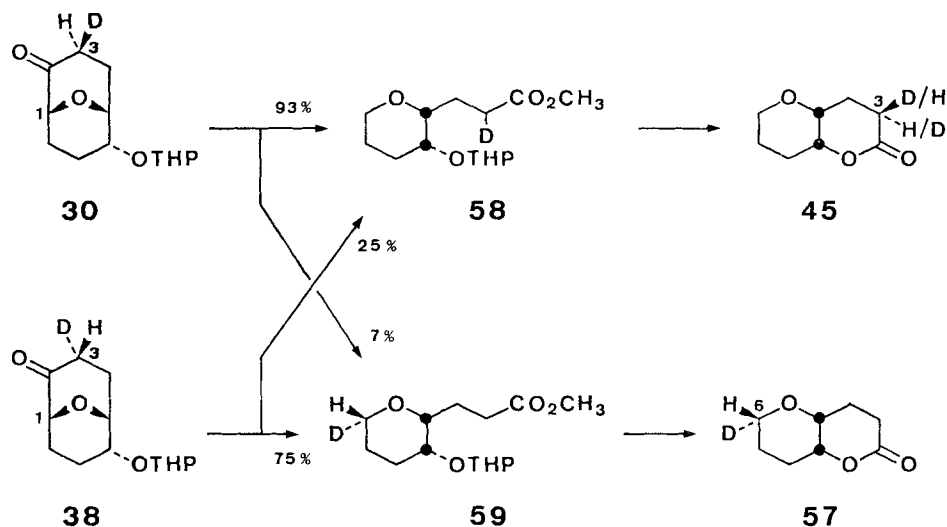
Zur Abklärung der Frage der Selektivität der H-Abstraktion an C(3) wurden die an C(3) spezifisch monodeuterierten Ketone **30** (*exo*-D) und **38** (*endo*-D) in Methanol bestrahlt. Die je entstandenen Gemische der Methylester **58** und **59** wandelten sich nach der Chromatographie an Kieselgel (*Merck*, reinst) beim Abdampfen (70°/10 Torr) des Lösungsmittels in ein Gemisch der Lactone **45** und **57** um²⁵⁾. Da Gemische von

23) Es wurden Gemische⁸⁾ mit den entsprechenden [4.2.1]-Ketonen, d. h. **21** + **15** bzw. **19** + **14**, bestrahlt.

24) Das an C(6) monodeuterierte Lacton **57** erhielt man durch Behandlung von **55**²⁰⁾ mit einer wässrigen HCl/H₃PO₄-Lösung.



25) Diese Lactonisierungen wurden nicht beobachtet, wenn zur Chromatographie «normales» Kieselgel *Merck* verwendet wurde.



45 (H-Abstraktion) und **57** (D-Abstraktion) entstanden, kann eine Spezifität der Wanderung ausgeschlossen werden. Die Verhältnisse der beiden monodeutierten Lactone **45** und **57** konnten aus Kombination der NMR.-¹⁵⁾ und Massenspektren sowie aus letzteren allein ermittelt werden²⁶⁾. Durch Integration des Signals von *endo*-H-C(6) konnte die Summe von **45** und der undeutierten Verbindung **44** in den Lactongemischen bestimmt werden. Als Referenz wurden die Integrale der Signale von H-C(9) sowie H-C(10) und *exo*-H-C(6) verwendet. Der Anteil der undeutierten Verbindung **44** (2–3%) wurde aus den Massenspektren berechnet. Die Verhältnisse

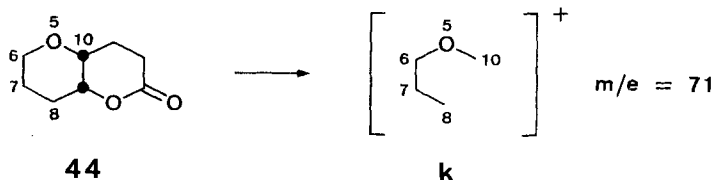


Tabelle 2. Relative Pik-Intensitäten in 0/100

m/e	Referenzsubstanzen			Bestahlungsgemische aus	
	44	45	57	30	38
69	12	8	–	9	13
70	37	40	13	39	22
71	1000	1000	63	1000	288
72	49	70	1000	148	1000
73	4	7	51	11	52
74	–	–	5	–	5

²⁶⁾ Infolge der nicht 100proz. Deuterierung der Edukte waren stets auch geringe Mengen des undeutierten Lactons **44** vorhanden.

von **45** und **57** liessen sich auch aus den Massenspektren ermitteln. Anhand des Fragments **k** [$m/e = 71$ (bzw. 72)], welches Basispek (1000⁰/₀₀) der Lactone **44**, **45** und **57** ist, lässt sich der Deuteriumgehalt an C(6) berechnen. Daraus wurde – unter Berücksichtigung des totalen D-Gehalts – das Verhältnis **45:57** berechnet. Für diese Berechnungen wurden die Referenzspektren der einzelnen Komponenten **44**, **45** und **57**²⁴⁾ verwendet (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 3. Isotopeneffekt bei der H- bzw. D-Abstraktion sowie Verhältnis der Abstraktion von endo-H-C(3) zu exo-H-C(3)

a) NMR.-spektroskopische Ermittlung

Edukt	Produkte		Isotopeneffekt	Verhältnis der Abstraktion im undeutierten Fall
	H-Abstraktion 45	D-Abstraktion 57		
30	93 (endo)	7 (exo)	2,1	6,3 (endo):1 (exo)
38	25 (exo)	75 (endo)		

b) Massenspektroskopische Ermittlung

30	92 (endo)	8 (exo)	1,5	7,5 (endo):1 (exo)
38	17 (exo)	83 (endo)		

Die Produktverteilungen (vgl. Tabelle 3) bei der Bestrahlung von **30** und **38** zeigen, dass bei der α -Ketonspaltung und der anschliessenden Disproportionierung zu einem Keten bei 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on-Derivaten bevorzugt endo-H-C(3) abstrahiert wird²⁷⁾. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, lässt die Verschiebung der Produktverhältnisse (75:25 \rightarrow 93:7) bei bevorzugter D- und H-Wanderung auf einen Isotopeneffekt schliessen. Unter der Annahme, dass beide möglichen H-Abstraktionen an C(3) den gleichen Isotopeneffekt zeigen, d.h. für beide H-Wanderungen (endo-H-C(3) \rightarrow C(1) und exo-H-C(3) \rightarrow C(1)) derselbe Mechanismus verantwortlich ist²⁸⁾, lässt sich ein Isotopeneffekt von 2,1²⁹⁾ berechnen und ein Verhältnis der Abstraktion von endo-H-C(3) zu exo-H-C(3) bei an C(3) nicht deuterierten Ketonen (z.B. **8**) von 6,3:1 (86:14)²⁹⁾ extrapolieren, d.h. die Abstraktion von endo-H-C(3) wird um den Faktor 6–7 bevorzugt.

²⁷⁾ Wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, stimmen die Resultate aus der Integration der NMR.-Spektren ziemlich gut mit den Berechnungen aus den Massenspektren überein. Erstere sind vermutlich zuverlässiger, da die Massenspektren der Referenzsubstanzen nicht alle unter identischen Bedingungen aufgenommen wurden.

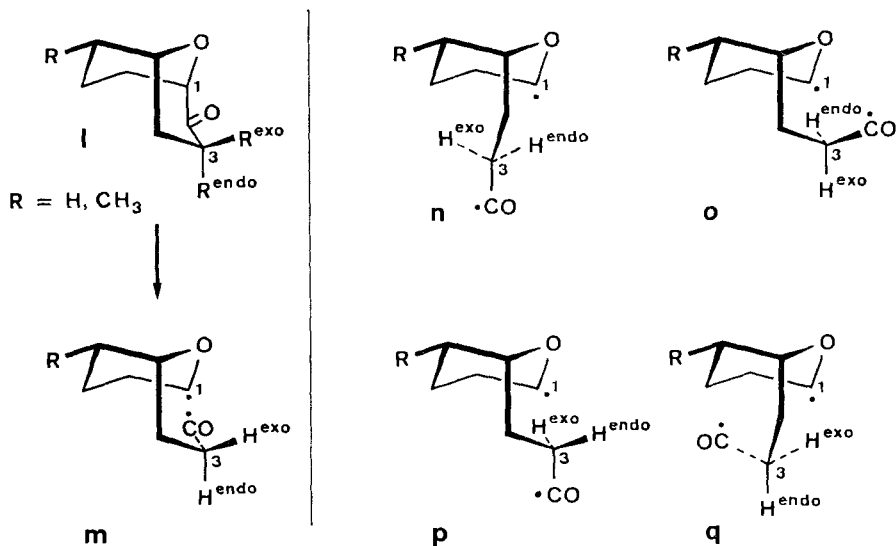
²⁸⁾ Dieselbe Methode verwendeten bei analogen Problemen z.B. Curtin & Kellom [28] sowie Eliel [29].

²⁹⁾ Zur Berechnung vgl. Curtin & Kellom [28] (man beachte, dass bei den veröffentlichten Formeln die Quadratwurzeln fehlen).

$$k_1[\text{endo-H-C(3)}]/k_2'[\text{exo-D-C(3)}] = 93/7; k_2[\text{exo-H-C(3)}]/k_1'[\text{endo-D-C(3)}] = 25/75.$$

Aus der Annahme, dass gleicher Isotopeneffekt, d.h. $k_1/k_1' = k_2/k_2'$, folgt $k_1/k_1' \cdot k_2 = 1/k_2'$ und somit $k_1/k_2 = k_1'/k_2'$ bzw. $k_1 \cdot k_1'/k_2 \cdot k_2' = (k_1/k_2)^2$ oder $(k_1'/k_2')^2$. Daraus ergibt sich $k_1/k_2 = \sqrt{93 \cdot 75/7 \cdot 25} = 6,3$.

Verantwortlich dafür können z.B. energetische Unterschiede zwischen den Konformationsisomeren (Acyl-alkyl)-Biradikalen **n-q**³⁰⁾ sein, falls das (Acyl-alkyl)-



Biradikal eine genügende Lebensdauer besitzt, welche Konformationsänderungen durch Rotation um eine oder mehrere Bindungen erlaubt, bevor die H-Übertragung stattfindet. Diesbezügliche Vergleiche sollten zu folgenden Ergebnissen führen: Wegen der räumlichen Anordnung des Acylradikals ist a) von den beiden Sesselkonformationen **n** energetisch günstiger als **q**, b) von den beiden Wannenkonformationen **p** günstiger als **o**, und c) für die *exo*-H-C(3)-Abstraktion ist **p** günstiger als **q**, obwohl bei **p** eine Wannenkonformation und bei **q** eine Sesselkonformation vorliegt; dies da in **q** das Acylradikal räumlich sehr ungünstig angeordnet ist.

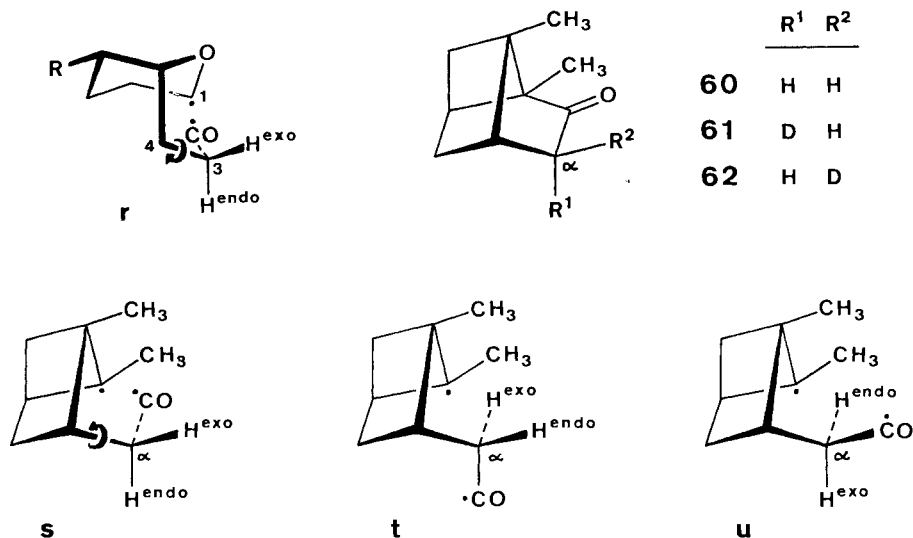
Es ist schwierig *a priori* abzuschätzen ob **n** oder **p** energetisch günstiger ist. Die beobachtete Bevorzugung der *endo*-H-C(3)-Abstraktion könnte zum Schluss führen, dass **n** (Sessel) günstiger als **p** (Wanne) sei. NMR.-Untersuchungen [26] zeigten aber eindeutig, dass bei 9-Oxa-bicyclo[3.3.1]nonan-2-onen (z.B. **6**) für den die Carboxylfunktion tragenden Ring die Wannenkonformation (vgl. **1**, $R = H$) die energetisch stabilere Form ist. Da dies auch für methylierte Derivate (vgl. **1**, $R = CH_3$) gilt [26], ist auch die obige Ableitung, **n** energetisch günstiger als **o**, welche nur auf der räumlichen Anordnung des Acylradikals basiert, in Frage gestellt. Somit könnte auch **o** (Wannenkonformation) und nicht **n** (Sesselkonformation) für die *endo*-H-C(3)-Abstraktion verantwortlich sein.

Vergleiche zwischen den relativen Energien der Konformationsisomeren **n-q** allein erlauben offensichtlich keine eindeutigen Schlüsse bez. der bevorzugten

³⁰⁾ 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 annähernd planar zu beschreibenden (vgl. [11]) Radikalzentren der Einfachheit halber tetraedrisch gezeichnet.

Abstraktion von *endo*-H-C(3). Der eher kleine primäre H/D-Isotopeneffekt von *ca.* 2 legt dar, dass auch andere oder nur andere Faktoren für die Disproportionierung des (Acyl-alkyl)-Biradikals **m** verantwortlich sind. Eine Möglichkeit wäre z.B. eine Drehung der Acylradikal-Kette um die Bindung C(3)–C(4) (vgl. **r**) in der Weise, dass die CO-Gruppe nach aussen abgedreht und somit *endo*-H-C(3) in die Nähe des Acylradikals an C(1) gebracht und als zuerst angebotenes H-Atom rasch abstrahiert wird.

In diesem Zusammenhang ist auch eine Arbeit von *Meinwald et al.* [30] von Interesse. Die Autoren bestrahlten *endo*- und *exo*- α -Deuterio-carvoncampher (**61** und



62) in Methanol, ebenfalls zwecks Untersuchung einer möglichen Selektivität der H-Abstraktion bei der Disproportionierung des durch eine α -Ketonspaltung von Carvoncampher (**60**) gebildeten (Acyl-alkyl)-Biradikals **s**. Es wurde eine bevorzugte Wanderung des *exo*-ständigen H-Atoms beobachtet, und die Resultate deuten auf einen Isotopeneffekt hin. Es konnten zwar keine quantitativen Aussagen gemacht werden, doch scheinen die Selektivität und der Isotopeneffekt in derselben Grössenordnung wie bei 9-Oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-onen zu liegen. Für die beobachtete Stereoselektivität der *exo*-H-C(α)-Übertragung bei der Photolyse von Carvoncampher (**60**) bieten *Meinwald et al.* [30] zwei mögliche Erklärungen an: a) Bevorzugung des dem Biradikal **t** entsprechenden Übergangszustands (ÜZ) [*exo*-H-C(α)-Abstraktion] gegenüber demjenigen des dem Biradikal **u** entsprechenden ÜZ [*endo*-H-C(α)-Abstraktion], da ersterer weniger sterische Wechselwirkungen besitze; b) falls die H-Übertragung sehr rasch erfolgt, mag deren Stereoselektivität die Tendenz der Acylradikal-Kette widerspiegeln, nach innen zu drehen zwecks Erreichung der günstigsten Distanz der CO-Gruppe von den beiden Methylgruppen (vgl. **s**), wodurch *exo*-H-C(α) zum zuerst angebotenen H-Atom für die H-Abstraktion wird. Die Autoren haben zwischen diesen beiden Möglichkeiten keine Entscheidung getroffen.

an C(3) (\rightarrow Keten bzw. dessen Folgeprodukte) isoliert werden. Produkte der bedeutend ungünstigeren H-Abstraktion an C(8)⁴⁾ (Alkenal vom Typus **d**, X = O) konnten nicht nachgewiesen werden³²⁾.

Die Photolyse von *exo*-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**41**) in Benzol bzw. von **42** in Dioxan lieferte hingegen neben 55% des erwarteten 1,5-Dioxa-2-*trans*-decalons **63** [IR.(CHCl₃): 1740] bzw. des monodeutერიerten Lactons **64**²⁰⁾ ca. 3% einer isomeren Verbindung **67**³³⁾. Diese weist im IR.-Spektrum (CHCl₃) OH-Schwingungsbanden (3600 und 3420) sowie eine intensive Enolätherbande (1645) auf. Im Massenspektrum wird neben dem Molekelion ($M^+ = 156$) eine H₂O-Abspaltung ($M^+ - 18 \rightarrow 138$ (85%)) und von $m/e = 138$ aus eine Abspaltung von Acrolein ($(M^+ - 18) - 56$ (bzw. 57) $\rightarrow 82$ (44%) bzw. 81 (100%)) beobachtet. Auf Grund dieser Daten handelt es sich bei **67** mit grosser Wahrscheinlichkeit um 2-Hydroxy- $\Delta^{6,1,5}$ -dioxa-*trans*-octalin³³⁾, welches durch eine H-Abstraktion an C(8) \rightarrow (**65** bzw. **66**) und anschliessende Cyclisierung entstanden sein könnte. Diese Resultate bestätigen somit ebenfalls die Bevorzugung einer H-Abstraktion an C(3) (\rightarrow Keten) gegenüber an C(8) (\rightarrow Alkenal).

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. – Vgl. [20] sowie folgende Ergänzungen:

Gas-chromatographische (GC.) Untersuchungen. D: 15% SE 30, Chromosorb W/NAW, 60/80 mesh, $10' \times 3/8''$.

UV.-Bestrahlungen wurden mit folgenden Lichtquellen durchgeführt: Lampe A: Hg-Mitteldruckbrenner Q 81 (80 W) der Quarzlampen G.m.b.H., Hanau. Lampe B: Hg-Mitteldruckbrenner QM 125 (125 W) der Meda-Licht AG, Basel. Der Photoreaktor bestand aus einem zylindrischen Gefäss mit zentral angeordneter Lichtquelle, welche von einem doppelwandigen Pyrexfinger (Wasserkühlung) umgeben war. Die magnetisch gerührten Lösungen wurden jeweils vor der Bestrahlung mit trockenem Argon gespült.

1. Synthesen der Edukte. – *Basisch katalysierte Deuterierung von Keton 6.* Eine Lösung von 570 mg (3,66 mmol) *endo*-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**6**) [20] in 10 ml D₂O wurde mit 350 mg wasserfreiem Na₂CO₃ versetzt. Nach 5tägigem Stehen bei RT. wurde die Lösung 4mal mit trockenem Benzol extrahiert. Den Rückstand (492 mg) der organischen Phasen, welche mit Na₂CO₃ getrocknet wurden, löste man erneut in 10 ml D₂O und liess das Gemisch nach Zugabe von 350 mg Na₂CO₃ 7 Tage stehen. Nach gleicher Aufarbeitung wie oben wurde der Rückstand durch Destillation (120°/0,01 Torr) gereinigt. 192 mg des Destillats (337 mg, 58%) wurden in 20 ml H₂O gelöst und ca. 15 Std. bei RT. stehengelassen. Die Lösung wurde 3mal mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Rückstand wie oben destilliert. Man erhielt 185 mg 1,3,3-Trideuterio-*endo*-6-hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**16**). – IR.: 3670, 3605, 3460, 2220, 2160, 1725 s, 1472, 1453, 1438, 1329, 1315, 1150, 1143, 1107, 1088, 1068 s, 1062 s, 1036, 1027, 1003, 968, 918, 877, 870. – NMR. (60 MHz): 0,9–2,5 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 2,66 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 5, *endo*–HO–C(6)); 3,8–4,6 (*m*, *exo*–H–C(6) und H–C(5)). – MS.: 159 (M^+ , 85,5), 158 (8), 157 (1), 141 (8), 131 (35), 112 (8), 103 (21), 88 (67,5), 73 (100), 56 (53,3), 44 (83), 43 (84,5); 89,1% d₃, 9,5% d₂, 1,4% d₁; C₈H₉D₃O₃ = 159.

³²⁾ Es wurden alle flüchtigen Produkte, die in Ausbeuten von $\geq 1\%$ entstanden waren, untersucht.

³³⁾ Die bei der Bestrahlung in Dioxan (in Anwesenheit von D₂O) gebildete OD-Gruppe (**68**) wurde bei der Aufarbeitung durch Austausch mit H₂O (Feuchtigkeit) in eine OH-Gruppe umgewandelt (\rightarrow **67**).

1,3,3-Trideuterio-endo-6-acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (18). 62 mg (0,39 mmol) des deuterierten Hydroxy-ketons **16** wurden wie üblich³⁴) acetyliert. Destillation (120°/0,02 Torr) des Rohprodukts ergab 74 mg (94%) kristallines **18**, welches durch Umkristallisation aus Isopropyläther/Hexan gereinigt wurde (49 mg). Smp. 52°. – IR.: 2230, 2170, 2120, 1740_s, 1474, 1456, 1438, 1369_s, 1329, 1312, 1230_s, 1145, 1109, 1096_s, 1068_s, 1045_s, 1006, 989, 980, 942, 894, 885, 872, 850. – NMR. (CCl₄): 1,2–2,5 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 2,01 (*s*, *endo*–H₃C–COO–C(6)); 4,15–4,45 (*m* (5 Hauptsignale), H–C(5)); 4,91 (*d*, $J_{6\text{exo},7\text{endo}} = 12$, ferner $J_{5,6\text{exo}}$ und $J_{6\text{exo},7\text{exo}}$ je 5, *exo*–H–C(6)). – MS. (A): 201 (*M*⁺, 32,5), 200 (6), 199 (0,5), 173 (46), 158 (4), 141 (6,5), 130 (42), 113 (100), 99 (23), 82 (95,5), 70 (31,5), 69 (32), 56 (25), 43 (266); 81,8% d₃, 16,9% d₂, 1,3% d₁ (Deuterierungsgrad 93,5%); C₁₀H₁₃D₃O₄ = 201.

Basisch katalysierte Deuterierung des Ketongemisches 6 + 10. 5,7 g (36,6 mmol) des Gemisches **6 + 10** [20]⁸) wurden wie oben (**6** → **16**) beschrieben 2mal in je 75 ml 3,3proz. Na₂CO₃/D₂O-Lösung 5 Tage stehen gelassen. Destillation (120°/0,01 Torr) lieferte 2,836 g (49%) eines Gemisches der trideuterierten Ketone **16** ([3.3.1]) und **12** ([4.2.1]). – MS.: 87,3% d₃, 12,3% d₂, 0,4% d₁. Aus den Wasserphasen der Aufarbeitung wurde durch kontinuierliche Extraktion mit Äther (24 Std.) 1,82 g partiell deuteriertes Material gewonnen. Nach Destillation wurde es wie oben mit 2mal je 20 ml Na₂CO₃/D₂O-Lösung ausgetauscht. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man weitere 1,08 g (18,5%) **16 + 12**. – MS.: 81,5% d₃, 17,1% d₂, 1,4% d₁.

Säurekatalysierte Deuterierung von 6. 279 mg (1,79 mmol) **6** [20] wurden in 5 ml einer Lösung von PCl₅ in D₂O (vgl. [24]) gelöst und 1 Tag bei RT. stehen gelassen. Die Lösung wurde 4mal mit Benzol extrahiert, die organische Phase mit Na₂CO₃ getrocknet und i.V. (Wasserpumpe) eingedampft, der Rückstand erneut (wie oben) deuteriert. Destillation (130°/0,05 Torr) lieferte 260 mg (92,5%) eines Rohprodukts, welches ca. 15 Std. in 20 ml H₂O gelöst stehengelassen wurde. 3malige Extraktion mit CH₂Cl₂ und Destillation (120°/0,01 Torr) des Rückstands der organischen Phasen ergaben 253 mg (90%) *3,3-Dideuterio-endo-6-hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (21)*. – IR.: 3660, 3605, 3450, 2235, 2135, 1720_s, 1472, 1453, 1438, 1362, 1345, 1318, 1295, 1184, 1135, 1089_s, 1083_s, 1047_s, 1028, 1019, 974, 935, 917, 873, 831. – NMR. (60 MHz): 1,0–2,7 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 3,38 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 16, *endo*–HO–C(6)); 3,7–4,6 (*m*, H–C(1), H–C(5) und *exo*–H–C(6)). – MS.: 158 (*M*⁺, 62), 157 (5,5), 156 (1), 140 (5,5), 130 (22), 112 (10,5), 102 (12,5), 73 (100), 57 (79,5), 55 (58,5), 43 (94), 41 (55); 87% d₂, 10% d₁, 3% d₀; C₈H₁₀D₂O₃ = 158.

3,3-Dideuterio-endo-6-acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (22). 69,5 mg (0,438 mmol) di-deuteriertes Keton **21** wurden wie üblich³⁴) acetyliert. Das Rohprodukt wurde durch Destillation (120°/0,01 Torr) und Kristallisation aus Isopropyläther/Hexan gereinigt. Es resultierten 62,5 mg (74%) **22**. Smp. 50–52°. – IR. (CCl₄): 2230, 2120, 1735_s, 1473, 1455, 1438, 1367_s, 1295, 1230_s, 1128, 1104, 1082_s, 1042_s, 976, 965, 947, 921, 893, 878, 834. – NMR. (CCl₄)³⁵): 1,2–2,5 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 2,02 (*s*, *endo*–H₃CCOO–C(6)); 3,97 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 9, H–C(1)); 4,2–4,45 (*m* (5 Hauptsignale), H–C(5)); 4,91 (*d*, $J_{6\text{exo},7\text{endo}} = 12$, ferner $J_{5,6\text{exo}}$ und $J_{6\text{exo},7\text{exo}}$ je 5, *exo*–H–C(6)). – MS. (A): 200 (*M*⁺, 21), 199 (21), 198 (6), 172 (29,5), 171 (28), 170 (8,5), 157 (3), 139 (9), 129 (31,5), 112 (62,5), 111 (100), 95 (21), 86 (46), 81 (100), 68 (38), 55 (35,5), 43 (305); 43,1% d₂, 43,8% d₁, 13,1% d₀ (Deuterierungsgrad 65%); C₁₀H₁₄D₂O₄ = 200.

Säurekatalysierte Deuterierung des Ketongemisches 6 + 10. 419 mg (2,67 mmol) eines Gemisches von **6 + 10** [20]⁸) wurden wie oben (**6** → **21**) beschrieben 3mal mit je 5 ml einer Lösung von PCl₅ in D₂O (vgl. [24]) behandelt und aufgearbeitet. Destillation (120°/0,01 Torr) lieferte 305 mg (72%) eines Gemischs der dideuterierten Ketone **21** ([3.3.1]) und **15** ([4.2.1]). – MS.: 78% d₂, 18% d₁, 4% d₀.

Säurebehandlung des trideuterierten Ketons 16. 83 mg (0,522 mmol) des trideuterierten Ketons **16** wurden 2mal in je 10 ml 3*N* HCl gelöst und 25–28 Std. stehengelassen. Das Produkt wurde jeweils durch 3malige Extraktion mit CH₂Cl₂ isoliert. Destillation des Rohprodukts (120°/0,01 Torr) ergab 78 mg (94,5%) *1-Deuterio-endo-6-hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (19)*. – IR.:

³⁴) Eine Lösung von 1 mmol des Alkohols in 1–2 ml Pyridin wurde mit 1–2 ml Acetanhydrid versetzt und 14–18 Std. bei RT. stehengelassen. Das Gemisch wurde nach jeweiliger Zugabe von Hexan mehrere Male zur Trockene eingedampft.

³⁵) Als Folge des Deuterierungsgrads von 65% (siehe MS.) enthält das NMR.-Spektrum von **22** auch die Signale von 2 H–C(3) der entsprechenden undeuterierten Verbindung.

3660, 3605, 3450, 2170, 1720_s, 1468, 1452, 1436, 1413, 1344, 1326, 1283, 1152, 1104, 1071_s, 1065_s, 1041, 1010_s, 983, 969, 927, 884, 873, 828. – NMR. (60 MHz): 0,8–3,3 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 2,98 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 3, *endo*–HO–C(6)); 3,7–4,6 (*m*, H–C(5) und *exo*–H–C(6)). – MS.: 157 (M^+ , 57), 156 (1,5), 139 (5), 129 (24,5), 111 (9,5), 101 (13), 86 (44,5), 72 (100), 71 (69,5), 57 (51,5), 43 (73); 98,5% d_1 , 1,5% d_0 ; $C_8H_{11}DO_3 = 157$.

1-Deuterio-endo-6-acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**20**). 50 mg (0,32 mmol) mono-deuteriertes Hydroxy-keton **19** wurden wie üblich³⁴) acetyliert. Destillation (120°/0,01 Torr) ergab 59 mg (93%) **20**, welches nach Kristallisation aus Isopropyläther/Hexan (34,5 mg) bei 50–52° schmolz. – IR. (CCl_4): 2180, 2130, 1740_s, 1474, 1457, 1437, 1417, 1370, 1327, 1313, 1288, 1235_s, 1176, 1157, 1144, 1115, 1072_s, 1052_s, 1042_s, 1013, 988, 977, 900, 877, 834. – NMR. (CCl_4): 1,2–2,5 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8) sowie *endo*–H–C(3)); 2,02 (*s*, *endo*–H₃CCOO–C(6)); 2,45–3,0 (*m*, *exo*–H–C(3)); 4,2–4,45 (*m* (5 Hauptsignale), H–C(5)); 4,92 (*d*, $J_{\text{endo}, \text{endo}} = 12$, ferner $J_{\text{endo}, \text{exo}}$ und $J_{\text{exo}, \text{exo}}$ je 5, *exo*–H–C(6)). – MS. (A): 199 (M^+ , 25), 198 (0,5), 172 (32,5), 156 (2,5), 139 (5,5), 128 (27), 111 (100), 101 (19,5), 96 (14), 82 (73), 72 (21,5), 67 (20,5), 55 (19,5), 43 (156); 98,7% d_1 , 1,3% d_0 ; $C_{10}H_{15}DO_4 = 199$.

Säurebehandlung des Gemisches der trideuterierten Ketone **16** und **12**. Ein Gemisch (300 mg) der partiell deuterierten Ketone **16** und **12** (MS.: 15,5% d_3 , 53,1% d_2 , 31,4% d_1) wurde in 10 ml 3N HCl gelöst. Nach 24 Std. wurde die Lösung 3mal mit Essigester extrahiert. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an Kieselgel in Benzol/Aceton 7:3 und anschließende Destillation (100°/0,01 Torr) gereinigt. Man erhielt 201 mg (67%) eines Gemisches der monodeuterierten Ketone **19** ([3.3.1]) und **14** ([4.2.1]). – MS.: 2,5% d_3 , 4,1% d_2 , 93,5% d_1 , 0,8% d_0 .

Deuteriobrierung von **23**, gefolgt von Acetylierung und Tetrahydropyranyläther-Spaltung³⁶). *exo*-6-Acetoxy-*exo*-7-deuterio-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-endo-2-ol (**28**). – IR. (CCl_4): 3625, 3450, 2180, 1740_s, 1472, 1443, 1374, 1344, 1300, 1245_s, 1180, 1100_s, 1087_s, 1064, 1038_s, 1023_s, 985, 963, 907, 860. – NMR.: 1,6–2,3 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(4) und 2 H–C(8) sowie *endo*–H–C(7)); 2,16 (*s*, *exo*–H₃CCOO–C(6)); 2,31 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 14, *endo*–HO–C(2)); 3,7–4,25 (*m*, H–C(1), H–C(5) und *exo*–H–C(2)); 4,77 (*d*, $J_{\text{endo}, \text{endo}} = 3,5$, ferner $J_{\text{endo}, \text{endo}} = 2$, *endo*–H–C(6)). – MS. (A): 201 (M^+ , 13), 183 (2), 158 (2), 144 (53), 141 (60,5), 140 (45), 123 (22), 113 (23), 98 (78), 81 (85), 68 (100), 57 (45,5), 55 (44,5), 43 (337); $C_{10}H_{15}DO_4 = 201$. – *exo*-6-Deuterio-*exo*-7-acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-endo-2-ol (**29**). – IR.: 3610, 3440, 2160, 1730_s, 1470, 1443, 1367_s, 1333, 1315, 1260_s, 1108, 1093, 1064_s, 1037_s, 1002, 978, 947, 936, 925, 896, 864, 847. – NMR.: 1,4–2,7 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(4) und 2 H–C(8) sowie *endo*–H–C(6)); 2,07 (*s*, *exo*–H₃CCOO–C(7)); 2,57 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 10, *endo*–HO–C(2)); 3,85–4,25 (*m*, H–C(1), H–C(5) und *exo*–H–C(2)); 5,45 (*d*, $J_{\text{endo}, \text{exo}} = 11$, ferner $J_{\text{endo}, \text{endo}}$ und $J_{\text{endo}, \text{endo}}$ je 6, *endo*–H–C(7)). – MS. (A): 201 (M^+ , 17,6), 158 (16,7), 144 (4), 141 (82), 140 (5,5), 123 (9), 113 (32,5), 98 (74,5), 81 (100), 70 (54,5), 68 (63,5), 55 (28), 43 (289); $C_{10}H_{15}DO_4 = 201$.

endo-2-(2-Tetrahydropyraniloxy)-*exo*-7-deuterio-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-*exo*-6-ol (**24**)³⁶). – IR.: 3670, 3580, 3450, 2170, 1468, 1453, 1442, 1390, 1345, 1325, 1303, 1292, 1274, 1184, 1155, 1133, 1121, 1105, 1078_s, 1032_s, 998, 990_s, 980, 954, 940, 925, 910, 886, 870, 860, 830. – MS. (A): 243 (M^+ , 4,5), 225 (11,5), 199 (4,5), 197 (17), 180 (3,5), 160 (29,5), 140 (83), 114 (13), 96 (49,5), 85 (497), 84 (166), 72 (43,5), 67 (65,5), 57 (88,5), 55 (62), 43 (100); $C_{13}H_{21}DO_4 = 243$.

exo-3-Deuterio-endo-6-(2-tetrahydropyraniloxy)-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**30**)³⁶). – IR. (CCl_4): 1732_s, 1476, 1468, 1454, 1443, 1437, 1354, 1344, 1336, 1326, 1273, 1262, 1236, 1201, 1183, 1160, 1132, 1121_s, 1080_s, 1035_s, 1008, 976, 958, 940, 908, 883, 866, 845. – NMR. (CCl_4): 1,0–2,5 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8), *endo*–H–C(3) sowie $(CH_2)_3$ –); 3,3–3,6 und 3,6–4,0 (2 *m*, –O–CH₂–); 3,6–4,0 (*m* (5 Hauptsignale), H–C(1) und *exo*–H–C(6)); 4,1–4,5 (*m* (7 Hauptsignale), H–C(5)); 4,68 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 6, –O–CH–O–). – MS. (A): 241 (M^+ , 48,5), 240 (6), 223 (1), 213 (1), 197 (3), 157 (32,5), 141 (23,5), 129 (7), 111 (13), 94 (16,5), 85 (537,5), 84 (62), 67 (70), 57 (84), 55 (68), 43 (77), 41 (100); $C_{13}H_{19}DO_4 = 241$.

Behandlung des Epoxids **31** mit $LiAlD_4$, gefolgt von Acetylierung und Tetrahydropyranyläther-Spaltung³⁶). *exo*-6-Acetoxy-endo-7-deuterio-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-endo-2-ol (**36**). – IR.: 3670, 3605, 3510, 3420, 2195, 1725_s, 1470, 1440, 1368, 1250_s, 1158, 1078_s, 1042_s, 980, 958, 946, 875,

³⁶) Vgl. die ausführliche Beschreibung bei den entsprechenden nicht deuterierten Verbindungen [20].

843. – NMR.: 1,6–2,5 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(4) und 2 H–C(8) sowie *exo*-H–C(7)); 2,17 (*s*, *exo*-H₃CCOO–C(6)); 2,21 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 10, *endo*-HO–C(2)); 3,8–4,3 (*m*, H–C(1), H–C(5) und *exo*-H–C(2)); 4,78 (*d*, $J_{6endo,7exo} = 3$, ferner $J_{6,8endo} = 2$, *endo*-H–C(6)). – MS. (A): 201 (M^+ , 11), 183 (2), 158 (3,5), 144 (60,5), 141 (99), 140 (18,5), 123 (25,5), 113 (29,5), 98 (100), 84 (74,5), 81 (69,5), 57 (46), 55 (61,5), 43 (51,6); $C_{10}H_{15}DO_4 = 201$. – *endo*-6-Deuterio-*exo*-7-acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-*endo*-2-ol (37). – IR.: 3600, 3430, 1720 *s*, 1465, 1442, 1382, 1365, 1313, 1245 *s*, 1130, 1064 *s*, 1030 *s*, 968, 939, 907, 888, 868. – NMR.: 1,5–2,5 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(4) und 2 H–C(8) sowie *exo*-H–C(6)); 2,08 (*s*, *exo*-H₃CCOO–C(7)); 2,61 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 10, *endo*-HO–C(2)); 3,7–4,2 (*m*, H–C(1), H–C(5) und *exo*-H–C(2)); 5,45 (*t*, $J_{6exo,7endo}$ und $J_{7endo,8exo}$ je 11, ferner $J_{7endo,8endo} = 7$, *endo*-H–C(7)). – MS. (A): 201 (M^+ , 6,2), 158 (15,5), 144 (4,5), 141 (90,5), 140 (4,5), 123 (15,5), 113 (34,5), 98 (75), 84 (89), 81 (100), 68 (69), 57 (31), 55 (33), 43 (197); $C_{10}H_{15}DO_4 = 201$.

endo-2-(2-Tetrahydropyran-2-yl)-*endo*-7-deuterio-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-*exo*-6-ol (32)³⁶. – IR.: 3670, 3570, 3430, 2190, 1466, 1452, 1440, 1392, 1343, 1324, 1274, 1182, 1155, 1132, 1117 *s*, 1093, 1072 *s*, 1052, 1028 *s*, 1010 *s*, 980 *s*, 943, 896, 876. – MS. (A): 243 (M^+ , 3,5), 225 (5,5), 199 (5,5), 197 (13,5), 181 (3,5), 160 (17), 142 (63,5), 140 (69,5), 125 (24), 114 (11,5), 96 (50), 85 (41,6), 84 (123), 72 (37,5), 67 (63,5), 57 (84), 55 (70,5), 43 (100), 41 (99); $C_{13}H_{21}DO_4 = 243$.

endo-3-Deuterio-*endo*-6-(2-tetrahydropyran-2-yl)-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-*on* (38)³⁶. – IR. (CCl₄): 1728 *s*, 1467, 1453, 1441, 1436, 1400, 1353, 1322, 1295, 1259, 1220, 1199, 1182, 1160, 1131, 1120, 1103, 1075 *s*, 1030 *s*, 980, 957, 930, 900, 870. – NMR. (CCl₄, 220 MHz): 1,0–2,5 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8) sowie –(CH₂)₃–); 2,75 (*t*, $J_{3exo,4endo}$ und $J_{3exo,4exo}$ je 10,5, *exo*-H–C(3)); 3,4–3,6 und 3,7–4,0 (2 *m*, –O–CH₂–); 3,7–4,0 (*m*, *exo*-H–C(6)); 4,02 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 11, 2 Hauptsignale, H–C(1)); 4,2–4,5 (*m*, H–C(5)); 4,69 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 9, –O–CH–O–). – MS. (A): 241 (M^+ , 82), 240 (3), 185 (2), 157 (62), 140 (18), 129 (15,5), 125 (6,5), 111 (22), 94 (24,5), 85 (74,0), 84 (73,5), 67 (66,5), 57 (86,5), 55 (100), 43 (62), 41 (100); $C_{13}H_{19}DO_4 = 241$.

exo-6-Acetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-*on* (40). Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 34 mmol Pyridin in ca. 60 ml CH₂Cl₂ (frisch durch bas. Alox I (Woelm) filtriert) wurden 17 mmol trockenes CrO₃ gegeben. Das Gemisch wurde ca. 30 Min. bei RT. gerührt und anschliessend mit 340 mg (1,7 mmol) Hydroxy-acetat 39 [20] (in wenig CH₂Cl₂ gelöst) versetzt. Nach weiteren 1½ Std. Rühren wurde Hexan zugegeben, durch Celite filtriert, das Filtrat mit Äther gewaschen und das Filtrat nach jeweiliger Zugabe von Hexan mehrere Male zur Trockene eingedampft. Nach nochmaliger Filtration (wie oben) durch Celite erhielt man 305 mg (90%) Keton 40. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Isopropyläther/Hexan war der Smp. 95,5–96°. – IR. (CCl₄): 1735 *s*, 1469, 1448, 1437, 1419, 1373 *s*, 1338, 1327, 1289, 1277, 1235 *s*, 1199, 1163 *s*, 1148, 1094, 1077, 1060 *s*, 1045, 1032 *s*, 1017, 972, 925, 899, 873 *s*, 843. – NMR. (CCl₄): 1,4–2,7 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8) sowie *endo*-H–C(3)); 2,13 (*s*, *exo*-H₃CCOO–C(6)); 2,5–3,1 (*m*, *exo*-H–C(3)); 4,02 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 9, H–C(1)); 4,0–4,3 (*m*, 2 Hauptsignale, H–C(5)); 4,52 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 6, *endo*-H–C(6)). – MS. (A): 198 (M^+ , 49,5), 170 (17), 155 (2,5), 138 (11), 127 (26), 113 (10,5), 110 (100), 100 (30), 95 (15), 81 (96,5), 71 (49,5), 67 (35,5), 55 (38), 43 (313).

$C_{10}H_{14}O_4$ (198,23) Ber. C 60,59 H 7,12% Gef. C 60,72 H 7,15%

exo-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-*on* (41). Eine Lösung von 384,5 mg (1,94 mmol) Keto-acetat 40 in 6 ml einer K₂CO₃-Lösung (15 g K₂CO₃, 150 ml H₂O, 750 ml CH₃OH) wurde 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen und Zugabe von ges. NaCl-Lösung extrahierte man 3mal mit CH₂Cl₂, filtrierte durch Celite und wusch das Filtrat 3mal mit ges. NaCl-Lösung. Das Rohprodukt wurde destilliert (125°/0,01 Torr): 295,5 mg (97%) 41, Smp. 88–89° nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Isopropyläther/Hexan. – IR.: 3580, 3430, 1730 *s*, 1467, 1448, 1390, 1357, 1334, 1317, 1277, 1155, 1140, 1087, 1076 *s*, 1056, 1043, 1014, 984 *s*, 916, 895, 867, 835. – MS.: 156 (M^+ , 39,5), 138 (2), 128 (17,5), 110 (4,5), 100 (6,5), 95 (6,5), 85 (33,5), 81 (15,5), 71 (100), 69 (27), 67 (21), 57 (30,5), 55 (27), 43 (48,5), 41 (35,5); $C_8H_{12}O_3 = 156$.

2. UV.-Bestrahlungen. – *Bestrahlung von endo*-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-*on* (6) in Benzol. 1,058 g (6,78 mmol) Keton 6 [20] wurden in 150 ml Benzol³⁷ während 24 Std. unter Argon bestrahlt (Lampe B). Das Rohprodukt (1,068 g) wurde destilliert (120°/0,01 Torr) und das

³⁷) Absolut thiophenfrei; vor der Bestrahlung wurde während 30 Min. trockenes und sauerstoff-freies Argon durch das Lösungsmittel geleitet.

Destillat (862,5 mg) an Kieselgel in Hexan/Aceton 4:1 chromatographiert. Als Hauptprodukt eluierte man 767 mg (72,5%) *1,5-Dioxa-2-cis-decalon* (**44**). Ein Teil des Lactons **44** wurde für analytische Zwecke aus Isopropyläther kristallisiert und bei (100°/0,01 Torr) sublimiert, Smp. 114–115°. – IR.: 1730 s, 1463, 1448, 1383, 1366, 1347, 1333, 1323, 1272, 1120, 1097 s, 1080, 1063 s, 1055, 1027 s, 998, 978, 927, 916, 887. – NMR. (220 MHz): 1,42 (*d*, $J_{\text{endo},\text{7exo}} = 12$, $w_{1/2}$ je ca. 11, u.a. $J_{\text{6exo},\text{7exo}} = 2$, *exo*-H-C(7)); 1,6–2,3 (*m*, 2 H-C(4) und 2 H-C(8) sowie *endo*-H-C(7)); 2,48 (*d*, $J_{\text{3endo},\text{3exo}} = 18$, ferner $J_{\text{3exo},\text{4}} = 6,5$ und $J_{\text{3exo},\text{4}'} = 3,5$, *exo*-H-C(3)); 2,71 (*d*, $J_{\text{3endo},\text{3exo}} = 18$, ferner $J_{\text{3endo},\text{4exo}} = 11$ und $J_{\text{3endo},\text{4endo}} = 7,5$, *endo*-H-C(3)); 3,55 (*t*, $J_{\text{6endo},\text{6exo}}$ und $J_{\text{6exo},\text{7endo}}$ je 12, ferner $J_{\text{6exo},\text{7exo}} = 2$, *exo*-H-C(6)); 3,68 (*t*, $J_{\text{4endo},\text{10}}$ und $J_{\text{4exo},\text{10}}$ je 3,5, ferner $J_{\text{9},\text{10}} = 1,5$, H-C(10)); 4,01 (*d*, $J_{\text{6endo},\text{6exo}} = 12$, $w_{1/2}$ je ca. 11, *endo*-H-C(6)); 4,34 (*m*, $w_{1/2}$ ca. 8, u.a. $J_{\text{9},\text{10}} = 1,5$, H-C(9)). – MS.: 156 (*M*⁺, 9,5), 138 (1), 128 (5,5), 114 (2,5), 100 (1,5), 94 (0,5), 85 (1), 71 (100), 57 (5), 55 (7), 43 (26), 41 (12,5), 39 (8).

C₈H₁₂O₃ (156,18) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,32 H 7,62%

Bestrahlung von endo-5-Hydroxy-9-oxabicyclo[4.2.1]nonan-2-on (**10**) in Benzol. 82 mg (0,526 mmol) **10** [20] wurden in 150 ml Benzol³⁷) während 15 Std. unter Argon bestrahlt (Lampe B). Chromatographie des Rohprodukts an 10 g Kieselgel in Benzol/Aceton 7:3 lieferte als Hauptprodukt 56 mg (68%) *4-(2-Tetrahydrofuran-yl)-butyrolacton* (**46**). Das Produkt war gas-chromatographisch (D: 200°/120) einheitlich (Retentionszeit 6,2 Min.). Eine analytische Probe wurde durch Umkristallisation aus Isopropyläther bei –20° gereinigt. Smp. 35–36°. – IR.: 1770 s, 1460, 1415, 1374, 1323, 1265, 1173 s, 1125, 1092, 1076, 1043, 1029 s, 986, 946, 922, 905, 973. – NMR. (60 MHz): 1,7–2,9 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(3') und 2 H-C(4')); 3,65–4,3 (*m*, 2 H-C(5') sowie H-C(2')); 4,35–4,8 (*m*, H-C(4)). – MS.: 156 (*M*⁺, 2), 128 (1), 115 (1,5), 98 (1), 85 (6), 71 (100), 57 (3), 55 (4), 43 (35), 41 (13), 39 (6).

C₈H₁₂O₃ (156,18) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,48 H 7,88%

Bestrahlung eines Gemisches der Hydroxy-ketone 6 und 10. 7,5 g (48,1 mmol) eines Gemisches von **6** und **10** [20]⁸) wurden in 480 ml Benzol³⁷) 24 Std. unter N₂ bestrahlt (Lampe A). Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in Äther gelöst. Nach Animpfen mit Lacton **44** kristallisierte ein Teil des entstandenen **44** aus. Umkristallisation aus Isopropyläther lieferte 936 mg (12,5% bzw. 39,5% bez. umgesetztem Eduktgemisch **6** + **10**) Lacton **44**. Bei der Chromatographie der Mutterlauge an 600 g Kieselgel in Benzol/Aceton 7:3 eluierte man zuerst 1,035 g (13,8% bzw. 44% bez. Umsatz) eines Gemisches der Lactone **44** und **46** und als zweite Fraktion 5,14 g (68,5%) Edukte **6** und **10**, welche erneut wie oben in 450 ml Benzol³⁷) 24 Std. bestrahlt wurden. Das resultierende Gemisch trennte man wie oben auf. Nach Destillation (120°/0,01 Torr) wurde das zurückgewonnene Gemisch **6** + **10** (1,162 g) ein drittes Mal in 110 ml Benzol³⁷) während 24 Std. bestrahlt. Durch 2malige Kristallisation aus Äther bzw. Isopropyläther wurden 435 mg (37,4%) **44** isoliert.

Aus 7,5 g (48,1 mmol) eines (3:2)-Gemisches von **6** und **10** wurden somit durch 3maliges Bestrahlen insgesamt 2,413 g (32,2%) des Lactons **44** und 2,257 g (30%) eines Gemisches der Photoprodukte **44** und **46** gewonnen. Letztere können gas-chromatographisch (D: 200°/120) getrennt werden (**44**: Retentionszeit 8,1 Min.; **46**: Retentionszeit 6,2 Min.).

Bestrahlung von endo-6-(2-Tetrahydropyran-yl-oxo)-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (**8**) in Methanol. 290 mg (1,21 mmol) **8** [20] wurden in 29 ml abs. CH₃OH 24 Std. unter Argon bestrahlt (Lampe B). Das Rohprodukt (318 mg) wurde durch Chromatographie an Kieselgel in Hexan/Aceton 5:1 gereinigt. Nach ca. 30 mg eines nicht weiter untersuchten Produkts eluierte man 186 mg (56,5%) *3-(cis-3'-Tetrahydropyran-yl-oxo)-tetrahydropyran-2'-yl)-propionsäuremethylester* (**43**). – IR.: 1730 s, 1463, 1438, 1380, 1360, 1341, 1322, 1307, 1275, 1260, 1168, 1154, 1133 s, 1117, 1089 s, 1076 s, 1032 s, 1023 s, 1005 s, 938, 922, 903, 881, 871, 847.

Behandlung von 43 mit Methansulfonsäure in Methanol, gefolgt von Umsetzung mit Methansulfonsäure in Tetrahydrofuran. Eine Lösung von 185,5 mg (0,68 mmol) **43** in 9 ml CH₃OH wurde mit 30 l Methansulfonsäure versetzt. Nach 20 Min. gab man konz. NaHCO₃-Lösung hinzu und extrahierte 4mal mit CH₂Cl₂. Es resultierten 127,5 mg (100%) rohes Tetrahydropyran-yläther-Spaltprodukt. Eine Lösung von 41 mg (0,211 mmol) dieser Verbindung in 2 ml THF wurde mit 4 Tropfen Methansulfonsäure versetzt. Nach 1 Std. wurde das Gemisch in CH₂Cl₂ aufgenommen und einmal mit konz. NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die Wasserphasen wurden 2mal mit CH₂Cl₂

extrahiert. Der Rückstand der organischen Phasen wurde in wenig Äther gelöst. Beim Animpfen kristallisierten 27,5 mg (81%) Lacton **44** aus.

Bestrahlung eines Gemisches der Ketone 6 und 10 in Dioxan/D₂O. Eine Lösung von 294 mg (1,885 mmol) eines Gemisches von **6** und **10** [20]⁸⁾ in 3 ml D₂O wurde 17 Std. stehen gelassen (→ **7** + **11**). Nach Zugabe von 27 ml Dioxan³⁸⁾³⁹⁾ wurde die Lösung unter N₂ während 24 Std. bestrahlt (Lampe A). Das Rohprodukt wurde an 26 g Kieselgel (*Merck*, reinst) in Benzol/Aceton 7:3 chromatographiert. 2malige Umkristallisation der Fraktion mit gleichem Rf-Wert (DS.) wie die Lactone **44** und **46** aus Äther bzw. Isopropyläther und Sublimation (90°/0,01 Torr) ergaben 85 mg (29%) *3-Deuterio-1,5-dioxa-2-cis-decalon* (**45**)²⁰⁾. – IR.: 1730 s, 1442, 1449, 1436, 1413, 1383, 1367, 1348, 1333, 1322, 1271, 1121, 1097 s, 1079, 1063 s, 1055 s, 1027 s, 997, 977, 927, 916, 887 s, 853, 828. – NMR. (220 MHz): 1,44 (*d*, *J*_{endo,exo} = 12, *w*_{1/2} je ca. 10, u.a. *J*_{exo,exo} = 2, *exo*-H-C(7)); 1,65–2,25 (*m*, 2 H-C(4) und 2 H-C(8) sowie *endo*-H-C(7)); 2,46 (*m*, *w*_{1/2} ca. 12, *exo*-H-C(3)²⁰⁾); 2,69 (*m*, *w*_{1/2} ca. 26, *endo*-H-C(3)²⁰⁾); 3,55 (*t*, *J*_{endo,exo} und *J*_{exo,endo} je 12, ferner *J*_{exo,exo} = 2, *exo*-H-C(6)); 3,68 (*t*, *J*_{endo,10} und *J*_{4exo,10} je 3,5, ferner *J*_{9,10} = 1,5, H-C(10)); 4,01 (*d*, *J*_{endo,exo} = 12, *w*_{1/2} je ca. 11, *endo*-H-C(6)); 4,34 (*m*, *w*_{1/2} ca. 7, u.a. *J*_{9,10} = 1,5, H-C(9)). – MS.: 157 (*M*⁺, 4), 139 (1), 129 (4,5), 114 (2,5), 101 (1,5), 94 (1), 86 (2), 71 (100), 55 (4,5), 43 (23,5); 94,5% d₁, 5,5% d₀; C₈H₁₁DO₃ = 157.

Bestrahlung eines Gemisches der trideuterierten Ketone 16 und 12 in Dioxan/D₂O. Eine Lösung von 2,056 g (12,92 mmol) eines Gemischs von **16** und **12**⁸⁾ in 26 ml D₂O liess man 17 Std. bei RT. stehen (→ **17** + **13**). Nach Zugabe von 240 ml Dioxan³⁸⁾³⁹⁾ wurde die Lösung während 24 Std. unter N₂ bestrahlt (Lampe A). Destillation (120°/0,01 Torr) des Rohprodukts und 2malige Kristallisation des Destillats (1,586 g) aus Äther bzw. Isopropyläther sowie Sublimation (90°/0,01 Torr) des Kristallisats lieferte 363 mg (18%) *3,3,6,6-Tetradeuterio-1,5-dioxa-2-cis-decalon* (**47**). – IR.: 2220, 2155, 2090, 1730 s, 1453, 1440, 1373, 1348, 1326, 1266 s, 1186, 1155 s, 1129, 1104, 1086 s, 1069 s, 1055, 1047, 1010, 993 s, 967, 940, 923, 897, 865, 830. – NMR.: 1,25–1,5 (*m*, *exo*-H-C(7)); 1,5–2,5 (*m*, 2 H-C(4) und 2 H-C(8) sowie *endo*-H-C(7)); 3,66 (*t*, *J*_{endo,10} und *J*_{4exo,10} je 3,5, ferner *J*_{9,10} = 1,5, H-C(10)); 4,32 (*m*, *w*_{1/2} ca. 7, u.a. *J*_{9,10} = 1,5, H-C(9)). – MS.: 160 (*M*⁺, 3,5), 141 (0,5), 132 (3,5), 116 (2), 104 (1), 87 (2,5), 73 (100), 59 (4), 45 (30,5); 96,8% d₄, 2,5% d₃, 0,7% d₂; C₈H₈D₄O₃ = 160.

Bestrahlung eines Gemisches der trideuterierten Ketone 16 und 12 in Benzol. 102 mg (0,642 mmol) eines Gemischs von **16** und **12**⁸⁾ wurden in 10 ml Benzol³⁷⁾ unter N₂ während 24 Std. bestrahlt (Lampe A). Das Rohprodukt wurde in Äther aufgenommen und durch Watte filtriert. Das Filtrat wurde mit dem undeuterierten Lacton **44** angeimpft und zur Kristallisation in den Kühlschranks (8°) gestellt. Umkristallisation aus Isopropyläther und Sublimation (90°/0,01 Torr) des Photoprodukts von **16** ergaben 24 mg (23,5%) *3,6,6-Trideuterio-1,5-dioxa-2-cis-decalon* (**54**)²⁰⁾. – IR.: 2220, 2085, 1730 s, 1449, 1439, 1373, 1350, 1332, 1316, 1278, 1183 s, 1150 s, 1137 s, 1114, 1103, 1079 s, 1064 s, 1047, 1024, 1011 s, 986 s, 965, 927, 900, 862, 831. – NMR.: 1,2–1,5 (*m*, *exo*-H-C(7)); 1,5–2,3 (*m*, 2 H-C(4) und 2 H-C(8) sowie *endo*-H-C(7)); 2,2–2,95 (*m*, *endo*-H-C(3) und *exo*-H-C(3)²⁰⁾); 3,68 (*t*, *J*_{endo,10} und *J*_{4exo,10} je 3,5, ferner *J*_{9,10} = 1,5, H-C(10)); 4,34 (*m*, *w*_{1/2} ca. 6, u.a. *J*_{9,10} = 1,5, H-C(9)). – MS.: 159 (*M*⁺, 5), 141 (0,5), 140 (0,5), 131 (3), 116 (2), 103 (0,5), 95 (1), 86 (2), 73 (100), 58 (3,5), 45 (21,5); 95,8% d₃, 3,9% d₂, 0,3% d₁; C₈H₉D₃O₃ = 159.

Bestrahlung eines Gemisches des Ketons 6 und des trideuterierten Derivats 16 in Benzol. 74,4 mg (0,477 mmol) **6** und 74,0 mg (0,465 mmol) **16** wurden in Äther gelöst. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Deuteriumgehalt des Gemisches mittels MS. untersucht. Als Extremwerte aus 5 verschiedenen Aufnahmen ermittelte man 42,2% d₃, 5,3% d₂, 0,8% d₁, 51,7% d₀ (Deuterierungsgrad 46%) bzw. 39,2% d₃, 9,4% d₂, 1,8% d₁, 49,6% d₀ (Deuterierungsgrad 46%). Berechnete Werte anhand des Deuteriumgehalts von **16** (siehe oben) und des Mengenverhältnisses von **6** und **16**: 44% d₃, 4,7% d₂, 0,7% d₁, 50,6% d₀ (Deuterierungsgrad 47,4%).

135,5 mg (0,86 mmol) des obigen Gemisches von **6** und **16** wurden in 14 ml Benzol³⁷⁾ unter Argon während 24 Std. bestrahlt (Lampe A). Das Gemisch wurde nach Destillation (120°/0,01 Torr) in Äther gelöst. Beim Animpfen mit **44** kristallisierte ein Gemisch der Lactone **44** und **54** aus.

³⁸⁾ Durch die 50fache Menge neutralem Alox I (*Woelm*) filtriert, 24 Std. mit Natrium unter Rückfluss gekocht und bei Normaldruck destilliert, 30 Min. Stickstoff durchgeleitet.

³⁹⁾ Nach Zugabe von 1% D₂O durch Destillation bei Normaldruck über LiAlH₄ wieder absolutiert.

Reinigung durch Umkristallisation aus Isopropyläther und Sublimation (90°/0,01 Torr) ergab 23,5 mg (17,5%) eines Gemisches von **44** und **54**. – MS.: 42,4% d₃, 1,1% d₂, 0,4% d₁, 56,1% d₀ (Deuterierungsgrad 43%).

Bestrahlung eines Gemisches der dideterierten Ketone 21 und 14 in Benzol. 305 mg (1,93 mmol) eines Gemisches von **21** und **14**⁸⁾ wurden in 30 ml Benzol³⁷⁾ während 24 Std. unter N₂ bestrahlt (Lampe A). Das Rohprodukt wurde in Äther aufgenommen. Beim Animpfen mit undeuteriertem Lacton **44** kristallisierte das aus **21** entstandene Lacton **55** aus. 2malige Umkristallisation aus Isopropyläther ergab 67 mg (22%) 3,endo-6-Dideuterio-1,5-dioxa-2-cis-decalon (**55**)²⁰⁾. – IR.: 2210, 1730 s, 1450, 1441, 1382, 1358, 1314, 1304, 1185, 1134, 1114 s, 1102 s, 1074, 1063 s, 1045, 1028, 1010 s, 993, 980 s, 968, 903, 863, 849, 833. – NMR. (90 MHz): 1,3–2,4 (m, 2 H–C(4), 2 H–C(7) und 2 H–C(8)); 2,4–2,95 (m, endo–H–C(3) und exo–H–C(3)²⁰⁾); 3,59 (d, J_{6exo,7endo} = 12, w_{1/2} je ca. 7, exo–H–C(6)); 3,74 (t, J_{4endo,10} und J_{4exo,10} je 3,5, ferner J_{9,10} = 1,5, H–C(10)); 4,40 (m, w_{1/2} ca. 6, u.a. J_{9,10} = 1,5, H–C(9)). – MS.: 158 (M⁺, 6), 140 (0,5), 130 (4), 115 (2,5), 102 (1), 86 (2), 72 (100), 58 (3,5), 56 (3,5), 44 (22,5), 42 (8,5); 96,5% d₂, 3,3% d₁; C₈H₁₀D₂O₃ = 158.

Bestrahlung eines Gemisches der monodeuterierten Ketone 19 und 15 in Dioxan. 108 mg (0,688 mmol) eines Gemisches von **19** und **15**⁸⁾ wurden in 10 ml Dioxan³⁸⁾ während 24 Std. unter N₂ bestrahlt (Lampe A). Das Photoprodukt **56** isolierte man durch Kristallisation aus Äther (Animpfen mit **44**). Anschliessende Umkristallisation aus Isopropyläther und Sublimation (90°/0,01 Torr) lieferte 25 mg (23%) exo-6-Deuterio-1,5-dioxa-2-cis-decalon (**56**). – IR.: 2110, 1730 s, 1452, 1440, 1420, 1374, 1353, 1339, 1326, 1309, 1300, 1177, 1127 s, 1097 s, 1076 s, 1063 s, 1023 s, 1002, 953, 928, 912, 890, 847. – NMR.: 1,2–2,5 (m, exo–H–C(7)); 1,5–2,5 (m, 2 H–C(4) und 2 H–C(8) sowie endo–H–C(7)); 2,25–2,95 (m⁴⁰⁾) (8 Signale bei 2,28, 2,32, 2,34, 2,38, 2,46, 2,50, 2,52, 2,56), exo–H–C(3) und (8 Signale bei 2,53, 2,60, 2,63, 2,71, 2,71, 2,78, 2,81, 2,89), endo–H–C(3)); 3,68 (t, J_{4exo,10} und J_{4endo,10} je 3,5, ferner J_{9,10} = 1,5, H–C(10)); 3,98 (m, w_{1/2} ca. 7, endo–H–C(6)); 4,35 (m, w_{1/2} ca. 6, u.a. J_{9,10} = 1,5, H–C(9)). – MS.: 157 (M⁺, 10,5), 139 (1,5), 129 (8,5), 115 (4), 101 (1,5), 95 (1), 85 (4), 72 (100), 57 (6), 55 (6,5), 44 (31,5), 42 (11); 0,3% d₃, 6,7% d₂, 91,2% d₁, 1,8% d₀; C₈H₁₁DO₃ = 157.

endo-6-Deuterio-1,5-dioxa-2-cis-decalon (**57**). 20 mg (0,127 mmol) **55** wurden in 2 ml einer Lösung von 1,9 g (0,922 mmol) PCl₅ in 7,6 ml H₂O gelöst und die Lösung in eine Ampulle eingeschmolzen. Man erhitzte in einem Ölbad während 24 Std. auf 80°. Das Gemisch wurde 3mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Der Rückstand der organischen Phasen wurde erneut in 2 ml der obigen Lösung während 24 Std. wie oben auf 90° erwärmt. Aufarbeitung wie oben und Destillation (80°/0,01 Torr) gaben 18,5 mg Rohprodukt. Durch 2malige Umkristallisation aus Isopropyläther und Sublimation (90°/0,01 Torr) erhielt man 6,0 mg (30%) **57**. – IR.: 2210, 1730 s, 1448, 1436, 1416, 1378, 1355, 1330, 1303 s, 1181, 1123, 1097 s, 1087 s, 1072 s, 1056 s, 1025 s, 1003, 971, 960, 923, 897, 882, 854, 818. – NMR.: 1,3–1,5 (m, exo–H–C(7)); 1,7–2,3 (m, 2 H–C(4) und 2 H–C(8) sowie endo–H–C(7)); 2,25–2,95 (m⁴⁰⁾) (8 Signale bei 2,30, 2,35, 2,37, 2,42, 2,48, 2,53, 2,55, 2,60), exo–H–C(3) und (8 Signale bei 2,56, 2,64, 2,66, 2,73, 2,74, 2,81, 2,83, 2,91), endo–H–C(3)); 3,52 (d, J_{6exo,7endo} = 11, w_{1/2} je ca. 7, exo–H–C(6)); 3,67 (t, J_{4endo,10} und J_{4exo,10} je 3,5, ferner J_{9,10} = 1,5, H–C(10)); 4,34 (m, w_{1/2} ca. 7, u.a. J_{9,10} = 1,5, H–C(9)). – MS.: 157 (M⁺, 4), 139 (0,5), 129 (3), 115 (2,5), 85 (2), 72 (100), 55 (6), 43 (9,5); 97,3% d₁, 2,7% d₀; C₈H₁₁DO₃ = 157.

Bestrahlung von exo-3-Deuterio-endo-6-(2-tetrahydropyranloxy)-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (30) in Methanol, gefolgt von Lactonisierung. 160,5 mg (0,666 mmol) **30** wurden in 28 ml abs. CH₃OH³⁷⁾ 20 Std. unter Argon bestrahlt (Lampe B). Das Rohprodukt (182 mg) wurde an 26 g Kieselgel (Merck, reinst) in Hexan/Aceton 2:1 chromatographiert. Nach 18,2 mg einer nicht weiter untersuchten Substanz eluierte man ein Gemisch der deuterierten Methylester **58** und **59**. Beim Eindampfen (70°/10 Torr) dieser Fraktion gingen die Produkte spontan in die entsprechenden Lactone über (**58** → **45**, **59** → **57**). Destillation (120°/0,01 Torr) des Rückstands (121 mg) lieferte 63 mg (ca. 60% bzgl. **30**) eines Gemisches der Lactone **45**²⁰⁾ und **57** im Verhältnis von ca. 93:7 (Bestimmung mittels NMR. (100 MHz, anhand des Integrals von endo–H–C(6) und MS. (Deuteriumgehalt)) bzw. im Verhältnis von ca. 92:8 (Bestimmung mittels MS. allein, anhand des Deuteriumgehalts von M⁺ (157/156) und des Basispiks (71/72), vgl. Tabellen 2 und 3 im theoreti-

⁴⁰⁾ Da bei 100 MHz Spektrum höherer Ordnung, vgl. die Interpretation des 220 MHz-Spektrums von **44**.

schen Teil). Kristallisation aus Isopropyläther und Sublimation (85°/0,01 Torr) ergaben 48 mg (46% bzw. **30**) des für die obigen Analysen verwendeten Gemisches. – MS.: 97,6% d₁, 2,4% d₀.

Bestrahlung von endo-3-Deuterio-endo-6-(2-tetrahydropyranloxy)-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (38) in Methanol, gefolgt von Lactonisierung. 189 mg (0,777 mmol) **38** wurden in 33 ml CH₃OH³⁷) während 20 Std. unter Argon bestrahlt (Lampe B). Das Rohprodukt (215 mg) wurde durch Chromatographie an 26 g (Kieselgel (Merck, reinst) in Hexan/Aceton 2:1 aufgetrennt. Nach 25 mg eines nicht weiter untersuchten Nebenprodukts eluierte man ein Gemisch der deuterierten Methylester **58** und **59**. Den Rückstand dieser Fraktion behandelte man zur Spaltung des Tetrahydropyranyläthers mit Methansulfonsäure in CH₃OH (vgl. analoge Umsetzung von **43**)⁴¹). Chromatographie des Rohprodukts (99 mg) an Kieselgel in Hexan/Aceton 2:1 lieferte 64,5 mg (52% bzgl. **38**) eines Gemisches der Lactone **45**²⁰) und **57**. Nach 2maliger Umkristallisation aus Isopropyläther und Sublimation (90°/0,01 Torr) erhielt man 41,5 mg (33,5% bzgl. **38**) des obigen Gemisches von **45** und **57** im Verhältnis von 25:75 (Bestimmung mittels NMR. (100 MHz, anhand des Integrals von *endo*-H-C(6)) und MS. (Deuteriumgehalt)) bzw. im Verhältnis von 17:83 (Bestimmung mittels MS. allein, anhand des Deuteriumgehalts von M⁺ (157/156) und des Basispiks (71/72), vgl. Tabellen 2 und 3 im theoretischen Teil). – MS.: 98% d₁, 2% d₀. – IR.: 2210, 1730 s, 1460, 1445, 1435, 1377, 1370, 1353, 1329, 1302, 1180, 1122, 1097 s, 1090 s, 1073 s, 1056 s, 1027 s, 1003, 972, 960, 923, 896, 883, 875, 855, 820.

Bestrahlung von exo-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (41) in Benzol. 209,5 mg (1,34 mmol) **41** wurden in 25 ml Benzol³⁷) während 21 Std. unter Argon bestrahlt (Lampe B). Das Rohprodukt wurde durch Destillation (120°/0,01 Torr) von polymerem Material abgetrennt. Das Destillat (156 mg) wurde an Kieselgel in Hexan/Aceton 3:1 chromatographiert. Nach einem Nebenprodukt (**67**, vgl. Bestrahlung in Dioxan/D₂O) eluierte man 116 mg (55%) 1,5-Dioxa-2-trans-decalon (**63**). Smp. 58,5–59°. – IR.: 1740 s, 1465, 1454, 1442, 1367, 1356, 1328, 1304, 1276, 1187 s, 1150, 1120, 1092 s, 1066 s, 1039 s, 1014, 1000, 972 s, 913, 905, 863, 852, 843. – NMR. (220 MHz): 1,5–2,0 und 2,05–2,35 (2 m, 4 H und 2 H, 2 H-C(4), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 2,63 (d, J_{3ax,3äq} = 18, ferner J_{3äq,4ax} und J_{3äq,4äq} je 8, äq-H-C(3)⁴²); 2,82 (d, J_{3ax,3äq} = 18, ferner J_{3ax,4ax} = 9 und J_{3ax,4äq} = 5, ax-H-C(3)⁴²); 3,34 (t, J_{6ax,6äq} und J_{6ax,7ax} je 10, ferner J_{6ax,7äq} = 6), ax-H-C(6); 3,4–3,55 (m, H-C(10)); 3,85–4,1 (m, äq-H-C(6) und H-C(9)). – MS.: 156 (M⁺, 15), 138 (2,5), 128 (19,5), 114 (14), 100 (5,5), 94 (3), 85 (12), 71 (100), 57 (22), 55 (19,5), 43 (82,5), 41 (59), 39 (32,5).

C₈H₁₂O₃ (156,18) Ber. C 61,52 H 7,75% Gef. C 61,39 H 7,73%

Bestrahlung von exo-6-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan-2-on (41) in Dioxan/D₂O. Eine Lösung von 109 mg (0,698 mmol) **41** in 22,5 ml Dioxan³⁸)³⁹) und 2,5 ml D₂O wurde unter Argon 27 Std. bei RT. gerührt (→ **42**) und anschliessend 22 Std. bestrahlt (Lampe B). Das Rohprodukt (127,5 mg) wurde bei 120°/0,01 Torr destilliert und das Destillat (94 mg) an Kieselgel in Hexan/Aceton 3:1 chromatographiert. Zuerst wurden 3,1 mg (2,9%) 1,5-Dioxa-1⁶-2-trans-octalol (**67**)³³) eluiert, Smp. 79–82°. – IR.: 3600, 3420, 3005, 1645 s, 1460, 1440, 1405, 1380, 1352, 1342, 1333, 1153, 1119, 1098 s, 1066 s, 1007 s, 992, 980, 963, 948, 933, 886, 875, 857, 840. – MS.: 156 (M⁺, 12,5), 138 (85), 121 (5,5), 110 (16,5), 107 (12,5), 100 (18,5), 94 (32), 87 (11), 82 (44), 81 (100), 69 (46,5), 55 (41), 43 (26,5), 41 (60), 39 (40,5); C₈H₁₂O₃ = 156.

Als 2. Fraktion wurden 59,5 mg (54%) 3-Deuterio-1,5-dioxa-2-trans-decalon (**64**)²⁰) erhalten. – IR.: 1735 s, 1463, 1439, 1379, 1366, 1354, 1321 s, 1273, 1183 s, 1153, 1122, 1088 s, 1066 s, 1054, 1037 s, 1002, 998, 973 s, 925, 901, 885, 837. – NMR. (220 MHz): 1,35–2,0 und 2,0–2,4 (2 m, 4 H und 2 H, 2 H-C(4), 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 2,62 (m, w_{1/2} ca. 20, äq-H-C(3)²⁰)⁴²); 2,78 (m, w_{1/2} ca. 20, ax-H-C(3)²⁰)⁴²); 3,32 (t, J_{6ax,6äq} und J_{6ax,7ax} je 10, ferner J_{6ax,7äq} = 6), ax-H-C(6)); 3,4–3,55 (m, H-C(10)); 3,85–4,1 (m, äq-H-C(6) und H-C(9)). – MS.: 157 (M⁺, 14,5), 139 (2), 129 (11,5), 114 (10), 101 (3,5), 86 (7), 71 (100), 58 (9), 55 (7,5), 43 (61,5), 41 (30), 39 (10); C₈H₁₁DO₃ = 157.

41) Diese Operation wäre nicht nötig gewesen, da die Methylester **58** und **59** nach der ersten Chromatographie spontan in die entsprechenden Lactone übergingen (→ **45** bzw. **57**).

42) Die Zuordnung von ax-H-C(3) und äq-H-C(3) erfolgte auf Grund der chemischen Verschiebungen in Analogie zum *cis*-Lacton **44**.

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] *R. O. Duthaler, R. S. Stingelin-Schmid & C. Ganter*, *Helv.* **59**, 307 (1976).
- [2] *J. Kossanyi & B. Furth*, *L'Actualité Chimique* Nr. 2, 7 (1974) und Nr. 3, 3 (1974).
- [3] *O. L. Chapman & D. S. Weiss*, *Org. Photochemistry* **3**, 197 (1973).
- [4] *N. J. Turro, J. C. Dalton, K. Dawes, G. Farington, R. Hautala, D. Morton, M. Niemczyk & N. Schore*, *Acc. chem. Research* **5**, 92 (1972).
- [5] *J. C. Dalton & N. J. Turro*, *Ann. Rev. Phys. Chemistry* **21**, 499 (1970).
- [6] *W. G. Dauben, L. Salem & N. J. Turro*, *Acc. chem. Research* **8**, 41 (1975).
- [7] *L. Salem*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 3486 (1974).
- [8] *J. D. Coyle & H. A. J. Carless*, *Chem. Soc. Rev.* **1**, 465 (1972).
- [9] *L. Salem*, *Pure appl. Chemistry* **33**, 317 (1973).
- [10] *L. Salem & C. Rowland*, *Angew. Chem.* **84**, 86 (1972).
- [11] *L. Kaplan* in 'Free Radicals' (Editor: *J. K. Kochi*) **2**, 361, *J. Wiley & Sons*, New York 1973.
- [12] *B. Blank, A. Henne & H. Fischer*, *Helv.* **57**, 920 (1974).
- [13] *R. Kaptein, R. Freeman & H. D. W. Hill*, *Chem. Phys. Letters* **26**, 104 (1974).
- [14] *G. L. Closs & C. E. Doubleday*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 2735 (1973) und **94**, 9248 (1972).
- [15] *H. D. Roth*, *Mol. Photochemistry* **5**, 91 (1973).
- [16] *J. C. Arnould & J. P. Pete*, *Tetrahedron* **31**, 815 (1975).
- [17] *J. P. Wasacz & M. M. Joullie*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2501.
- [18] *A. Padwa & A. Battisti*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 521 (1972).
- [19] *P. M. Collins & P. Gupta*, *Chem. Commun.* **1969**, 90.
- [20] *R. O. Duthaler, K. Wicker, P. Ackermann & C. Ganter*, *Helv.* **55**, 1809 (1972).
- [21] *J. P. Schaefer & J. C. Lark*, *J. org. Chemistry* **30**, 1337 (1965).
- [22] *J. P. Schaefer & L. M. Honig*, *J. org. Chemistry* **33**, 2655 (1968).
- [23] *E. N. Marvell, G. J. Gleicher, D. Sturmer & K. Salisbury*, *J. org. Chemistry* **33**, 3393 (1968).
- [24] *J. Seibl & T. Gäumann*, *Helv.* **46**, 2857 (1963).
- [25] *C. Ganter & J.-F. Moser*, *Helv.* **51**, 300 (1968).
- [26] *R. O. Duthaler & C. Ganter*, in Vorbereitung.
- [27] *J. Meinwald & R. A. Schneider*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5218 (1965).
- [28] *D. Y. Curtin & D. B. Kellom*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 6011 (1953).
- [29] *E. L. Eliel*, *Angew. Chemie* **84**, 779 (1972).
- [30] *J. Meinwald, R. A. Schneider & A. F. Thomas*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 70 (1967).
- [31] *W. C. Agosta & W. L. Schreiber*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 3947 (1971).
- [32] *J. D. Coyle*, *J. chem. Soc. (B)* **1971**, 1736.

48. Die Synthese von 2,2'-Dinor-carotinoiden

von **Frank Kienzle** und **Rudolf E. Minder**

Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel

(15. XII. 75)

The Synthesis of 2,2'-Dinor-carotenoids. – *Summary.* 2,2'-Dinor-carotenoids which include the naturally occurring actinoerythrol (**1**) and the blue carotenoid violerythrin (**2**) have been obtained by total synthesis. The synthesis starts with acetone and acetylene and yields compounds **1** and **2** as well as other carotenoids of the same type.