

171. Herstellung neuer polycyclischer Verbindungen durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktionen von Cyclohexa-2,4-dien-1-on-Abkömmlingen

von Hans Greuter¹⁾ und Hans Schmid†

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und György Fráter

Socar AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf

(11. III. 77)

Synthesis of new polycyclic compounds by means of intramolecular *Diels-Alder* reactions of cyclohexa-2,4-dien-1-one derivatives

Summary

Thermal rearrangement of mesityl penta-2,4-dienyl ether (**1**), consisting of the isomers *E* (93%) and *Z* (7%), furnished, besides mesitol, the two mesityl penta-1,3-dienyl ethers **2** (24%) and **3** (3%), and the two tricyclic ketones **4** (4,5%) and **5** (12,5%) (*Scheme 1*). A probable mechanism for this formation of **2** involves a [1,5]-hydrogen shift in (*Z*)-**1**. Isomerisation of (*E*)-**1** to (*Z*)-**1** at 145° occurs *via* reversible sigmatropic [3,3]- and [5,5]-rearrangements of (*E*)-**1** to the cyclohexadienones **38** and **39** respectively (see Chapter A p. 1710, and *Scheme 15*). Formation of **3** from either (*Z*)-**1** or **2** is rationalized by a series of pericyclic reactions as outlined in Chapter A and *Scheme 16*.

The tricyclic ketones **4** and **5** are undoubtedly formed by internal *Diels-Alder* reactions of the 6-pentadienyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one **6** (*Scheme 2*). In fact, at 80° **6** is converted into **4** (5%) and **5** (35%). At 80° the cyclohexadienone derivative **7** furnished the corresponding tricyclic ketones **8** (15%) and **9** (44%) (*Scheme 2*). **5** and **9** contain a homotwistane skeleton. **8** and **9** are easily prepared by reaction of sodium 2,6-dimethylphenolate with 3-methyl-penta-2,4-dienyl bromide at ambient temperature, followed by heating, and finally separation by crystallization and chromatography.

The cyclohexadienones **6** and **7** have mainly (*E*)-configuration. Here too (*E*) → (*Z*) isomerization is a prerequisite for the internal *Diels-Alder* reaction, and this partly takes place intramolecularly through reversible *Claisen* and *Cope* rearrangements (*Scheme 17*). On the other hand, experiments in the presence of 3,5-d₂-mesitol have shown (*Table 1*) that intermolecular reactions, involving radicals and/or ions, are also operating (see Chapter B, p. 1712).

Two different modi (I and II) exist for intramolecular *Diels-Alder* reactions (*Scheme 18*). Whereas only modus I is observed in the cyclization of 5-alkenyl-

¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel.

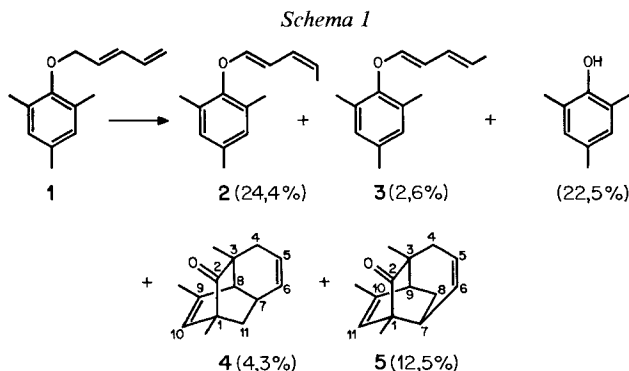
cyclohexa-1,3-dienes, in that of (*Z*)-cyclohexadienones **6** and **7** (*Scheme 2*) both modi are operating. Only in modus II-type transitions is the butadienyl conjugation of the side chain retained, so that modus II-type addition is preferred (Chapter C p. 1716).

Analogously to the synthesis of the tricyclic ketones **4**, **5**, **8** and **9**, the tricyclic ketone **15** (*Scheme 4*) and the tetracyclic ketone **11** (*Scheme 3*) are prepared from mesitol, pentenyl bromide and cycloheptadienyl bromide, respectively.

From the polycyclic ketones derivatives such as the alcohols **16**, **17**, **18**, **19**, **23**, **24** and **25** (*Schemes 9* and *11*), polycyclic ethers **20**, **21**, **22** and **26** (*Scheme 10*), epoxides **30**, **32** (*Scheme 13*), diketones **31**, **33** (*Scheme 13*) and ether-alcohols **35** and **36** (*Scheme 14*) have been prepared. Most of these conversions show high stereoselectivity.

Vor einiger Zeit wurde kurz über die Synthese von tricyclischen Ketonen durch intramolekulare *Diels-Alder*-Additionen von 6-Methyl-6-(penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on-Systemen berichtet [1]. In der vorliegenden Mitteilung werden die früheren Resultate ausführlich beschrieben und durch weitere ergänzt.

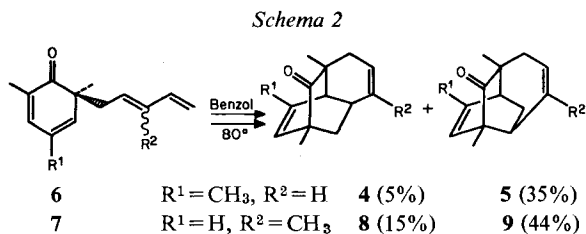
Umsatz von Penta-2,4-dienylchlorid (erhalten aus Penta-1,4-dien-3-ol mit PCl_3) mit dem Natriumsalz von Mesityl in wässrigem *N,N*-Dimethylformamid gab in 60% Ausbeute ein Gemisch aus 93% (*E*)- und 7% (*Z*)-(Penta-2,4-dienyl)-mesityläther (**1**) (vgl. [2]). Erhitzen dieses Gemisches in der hundertfachen Menge (g/ml) Nonan (Sdp. 145–148°) während 29 Std. unter Rückfluss gab ein Produktgemisch, das gemäss gas-chromatographischer Analyse aus 24,4% (*1E,3Z*)-(Penta-1,3-dienyl)-mesityläther (**2**), 2,6% (*1E,3E*)-(Penta-1,3-dienyl)-mesityläther (**3**), 4,3% 1,3,9-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-on (**4**), 12,5% 1,3,10-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (**5**) sowie 22,5% Mesityl bestand (*Scheme 1*). Durch Chromatographie an Kieselgel konnten das Gemisch der Äther **2** und **3** im Verhältnis 93:7 in 26% Ausbeute sowie die reinen Ketone **4** und **5** in 3% bzw. 12% präparativer Ausbeute erhalten werden.



Durch 46stdg. Erhitzen einer Octan-Lösung des oben erwähnten Gemisches von **2** und **3** auf 150° entstand ein (71:29)-Gemisch aus **2** und **3**, d.h. **2** wurde teilweise in **3** umgewandelt. Durch Chromatographie an mit Silbernitrat beladenem Kieselgel konnte **2** in 19% und **3** in 12% Ausbeute isoliert werden. Die Konfiguration des

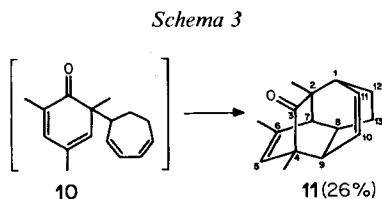
Penta-1,3-dienyl-Restes von **2** und **3** lässt sich anhand der NMR.-Spektren bestimmen: Für **2** und **3** beträgt die Kopplung $J(1,2)=11,5$ Hz bzw. $12,5$ Hz in guter Übereinstimmung mit der entsprechenden Kopplung in (*E*)-Enoläthern (vgl. [3] und [4]). Die angegebene Konfiguration der 3,4-Doppelbindung geht aus der Kopplung $J(3,4)=9,5$ Hz (*Z*) bzw. 15 Hz (*E*) hervor.

Quelle der beiden Ketone **4** und **5** ist 2,4,6-trimethyl-6-(penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**6**). Das Dienon **6** mit hauptsächlich (*E*)-konfigurierter Seitenkette – es ist anzunehmen, dass das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis ähnlich ist wie beim Äther **1** – wurde in 54% Ausbeute aus dem Natriumsalz von Mesitol und Penta-2,4-dienylchlorid in Benzol bei 0° bereitet. Nach 48stdg. Erhitzen dieses Dienons in siedendem Benzol isolierte man den Äther **1** (40%) und die beiden Tricyclen **4** und **5** in 5% bzw. 35% präparativer Ausbeute (*Schema 2*).



In analoger Weise liess sich aus dem Natriumsalz von 2,6-Dimethylphenol und 3-Methyl-penta-2,4-dienylbromid – das aus *ca.* 75% (*E*)- und 25% (*Z*)-Isomeren bestand [5] – das Cyclohexadienon **7** mit vermutlich korrespondierender (*E*)/(*Z*)-Zusammensetzung gewinnen, das ohne Reinigung nach 6stdg. Erhitzen in siedendem Benzol die Ketone **8** und **9** im Verhältnis 1:3 in 59% Gesamtausbeute, bezogen auf eingesetztes 3-Methyl-penta-2,4-dienylbromid, ergab [5]^{1a)} (*Schema 2*).

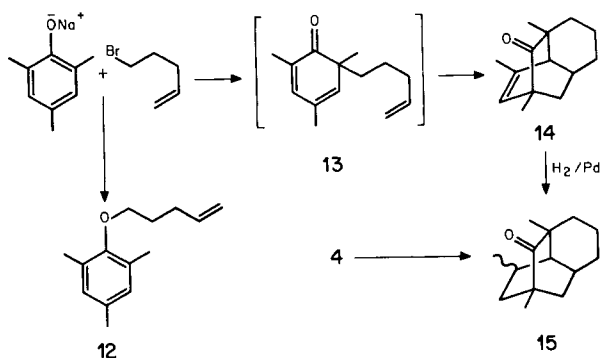
Umsetzung einer benzolischen Lösung von Cyclohepta-2,4-dienylbromid [6] mit dem Natriumsalz von Mesitol und anschliessendes 24stdg. Kochen der Benzollösung des Rohproduktes unter Rückfluss führte *via* das (nicht isolierte) **10** zum tetracyclischen 2,4,6-Trimethyl-tetracyclo[6.3.2.0^{2,7}.0^{4,9}]trideca-5,10-dien-3-on (**11**) (*Schema 3*).



In analoger Weise liess sich durch 24stdg. Kochen von Pent-4-enylbromid und dem Natriumsalz von Mesitol in Benzol unter Rückfluss der Tricyclus **14** in 7% Ausbeute erhalten. Daneben wurden 28% des Äthers **12** gebildet (*Schema 4*).

^{1a)} In der Mitteilung [5] wurden **8** bzw. **4** anders benannt. Des besseren Vergleiches wegen kommen wir hier auf die ursprüngliche, in der Mitteilung [1] verwendete Nomenklatur zurück.

Schema 4

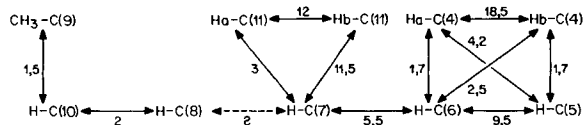


Die Strukturen der polycyclischen Ketone 4, 5, 8, 9, 11 und 14 können aus den spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Die IR.-Banden im Bereiche 1722–1710 cm^{-1} lassen auf das Vorliegen von Carbonylgruppen in wenig gespannten 6- oder 7-Ringsystemen schliessen [7]. Die UV.-Spektren zeigen eine Ladungstransferbande in der 210–220-nm-Region ($\epsilon = 3000\text{--}5500$) und eine relativ intensive $n \rightarrow \pi^*$ -Bandengruppe im 300-nm-Bereich ($\epsilon = 100\text{--}300$), charakteristisch für β, γ -ungesättigte Ketone vom Typus des Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-ons [8].

Von grosser Bedeutung für die Ableitung der Struktur der Polycyclen sind die NMR.-Spektren²⁾. Die Spektren der Verbindungen 4 und 5 zeigen die Anwesenheit von je drei Vinylprotonen, drei Methylgruppen und sechs aliphatischen Protonen an (siehe exper. Teil). Eine Zuordnung der Strukturformeln von 4 und 5 konnte aufgrund zahlreicher Entkopplungsexperimente getroffen werden. So liess sich im 100-MHz-NMR.-Spektrum (CCl_4) der Verbindung 4 die im Schema 5 aufgeführte Sequenz miteinander koppelnder Protonen ermitteln. Die Kopplungen sind in guter Übereinstimmung mit den für die Struktur 4 zu erwartenden. Dieselbe Sequenz gilt aber auch für die Struktur 5, wenn die Numerierung der Protonen von 5 entsprechend der in 5a angegebenen Reihenfolge (Schema 6) erfolgt. Weder anhand eines 220-MHz-NMR.-Spektrums (CCl_4) noch durch Verwendung von Tris(dipivaloylmetanato)-europium(III) ($\text{Eu}(\text{DPM})_3$) liess sich eine Entscheidung zwischen den Signalen für die Brückenkopfprotonen H-C(7) und H-C(8) von 4 treffen.

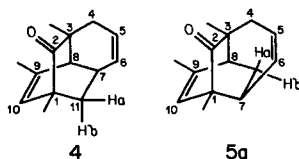
Schema 5

$^1\text{H-NMR}$ -Kopplungen im Keton 4
(Kopplungskonstanten in Hz)



²⁾ $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 60, 100 oder 220 MHz; Chemische Verschiebungen (ppm) in bezug auf internes Tetramethylsilan = 0; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, qa = Quartett, m = Multiplett, br. = breit.

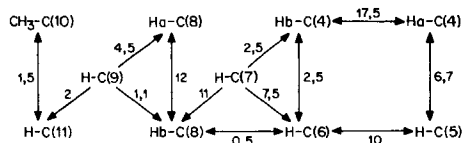
Schema 6



Anders liegen die Verhältnisse bei der Verbindung **5**. Bei diesem Keton war es möglich, eine eindeutige Zuordnung zu treffen, da in verschiedenen NMR.-Spektren (100, 220 MHz) in CCl_4 oder Benzol- d_6 bei An- und Abwesenheit von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ alle Protonen mit Ausnahme von H-C(7) (Formel **5**, *Schema 8*) einzeln beobachtet werden konnten. So führt z.B. Zugabe von $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ zur CCl_4 -Lösung von **5** zu einer Vereinfachung des 100-MHz-Spektrums im Aliphatenbereich. Dabei wird Ha-C(4) aus dem Bereich des *m* bei 2,40–1,90 ppm sehr stark nach tiefem Feld verschoben. Die etwas geringere Verschiebung von Hb-C(4) und H-C(7) hat zur Folge, dass das am wenigsten beeinflusste Ha-C(8) erkennbar wird. Durch Entkopplungsexperimente liessen sich die im *Schema 7* dargestellten Kopplungen nachweisen. Diese Kopplungen

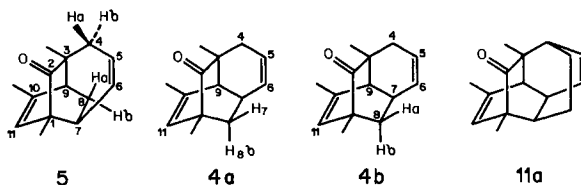
Schema 7

$^1\text{H-NMR}$ -Kopplungen im Keton **5**
(Kopplungskonstanten in Hz)



sind nur mit der für die Verbindung **5** angegebenen Strukturformel in Einklang. Für die Alternativformel **4** müsste die experimentell gefundene Kopplungssequenz zu einer Numerierung der H-Atome entsprechend **4a** oder **4b** führen (*Schema 8*). Dabei müsste in **4a** eine W-Kopplung $J(6,7) = 7,5$ Hz, in **4b** eine solche mit $J(9,8a) = 4,5$ Hz auftreten. So grosse W-Kopplungen sind in ähnlichen Systemen aber nie beobachtet worden (vgl. [9]). Die Richtigkeit der Strukturzuordnung der Ketone **4** und **5** folgt auch aus deren chemischem Verhalten (*vide infra*).

Schema 8



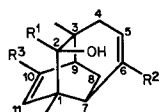
In analoger Weise konnten die Strukturen der Ketone **8** und **9** ermittelt werden (vgl. exper. Teil). Sie liessen sich wiederum durch chemische Transformationen erhärten; die Verbindung **9** wurde ferner in (\pm)-Seychellen übergeführt [5].

Das NMR.-Spektrum (100 MHz, CCl_4) des tetracyclischen Ketons **11** zeigt die Signale der drei Vinylprotonen bei 5,95–5,20 ppm, ein *d* für eine Methylgruppe bei 1,84 ppm, zwei *s* für die zwei anderen Methylgruppen bei 1,11 und 1,07 ppm sowie die Absorption von acht aliphatischen Protonen im Bereiche von 2,30–1,20 ppm. Die alternative Formel **11a** (*Schema 8*) für das Keton **11** lässt sich aufgrund dieser Befunde nicht ausschliessen. Der Strukturbeweis für **11** gelang durch seine Überführung in den pentacyclischen Äther **22** (*vide infra*).

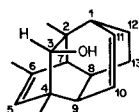
Das Keton **14** gibt ein sehr kompliziertes NMR.-Spektrum. Seine Struktur konnte anhand dieses Spektrums nicht bewiesen werden. Katalytische Hydrierung von **14** führte zu einem (9:1)-Gemisch der an C(9) epimeren Ketone **15**; dasselbe Ketongemisch wurde auch durch Hydrierung des tricyclischen Ketons **4** erhalten (*Schema 4*).

Chemisches Verhalten der beschriebenen polycyclischen Ketone. Die starre Natur der tri- und tetracyclischen Ketone lässt eine stereo- und regio-spezifische Reaktivität erwarten. Wie aus Modellen ersichtlich ist, schirmt die C(3),C(7)-Brücke in **5** und **9** die *syn*-Seite der Ketogruppe weitgehend gegen einen nucleophilen Angriff ab. Eine entsprechende Abschirmung kann auch für die Ketogruppe in **11** angenommen werden. Tatsächlich entstanden bei der Reduktion von **5** oder **11** mit LiAlH_4 in Äther stereospezifisch die *syn*³⁾-Alkohole **16** bzw. **18**. Umsetzung von **9** mit Natrium-dihydrido-bis(2-methoxyäthoxy)-aluminat in Benzol ergab den *syn*-Alkohol **17** als einziges Produkt [5] (*Schema 9*).

Schema 9

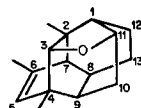


- 16** $\text{R}^1 = \text{H}, \quad \text{R}^2 = \text{H}, \quad \text{R}^3 = \text{CH}_3$
17 $\text{R}^1 = \text{H}, \quad \text{R}^2 = \text{CH}_3, \quad \text{R}^3 = \text{H}$
19 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \quad \text{R}^2 = \text{CH}_3, \quad \text{R}^3 = \text{H}$

**18**

Wie schon früher gezeigt [5], lässt sich der Alkohol **17** durch Oxymerkurierung gefolgt von Demerkurierung (vgl. [10]) in ein Gemisch der tetracyclischen Äther **20** und **21** umwandeln. Damit wird die *syn*-Konfiguration der Hydroxylgruppe an C(2) von **17** bewiesen. Aus Analogie zu **17** wird dem Reduktionsprodukt **16** aus **5** ebenfalls die *syn*-Konfiguration der OH-Gruppe zugeteilt. Oxymerkurierung → Demerkurierung des Alkohols **18** gab den pentacyclischen Äther **22** (*Schema 10*). Die Konstitution von **22** folgt aus dem 100-MHz-NMR.-Spektrum (CCl_4), das Signale für ein Vinylproton (schmales *m* bei 5,26 ppm) und für eine vinyliche Methylgruppe (*d* bei

Schema 10

**20****21****22**

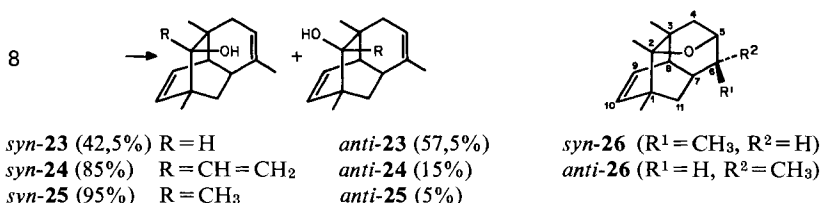
³⁾ Relativ zu C(4) in Derivaten der Ketone **4** und **5** bzw. zu C(1) in **11**.

1,80 ppm) anzeigt. Die *syn*-Stellung der OH-Gruppe in **18** ist somit bewiesen; damit wird auch die Alternativ-Struktur **11 a** (vgl. *Schema 8*) für das tetracyclische Keton **11** ausgeschlossen.

Die Umsetzung von **9** mit Methylolithium verlief stereospezifisch und führte zum Alkohol **19** (*Schema 9*). Im NMR.-Spektrum von **19** ist bemerkenswert die als *qa* ($J(\text{OH}, \text{CH}_3\text{-C}(2)) = 1,5 \text{ Hz}$) bei 3,68 ppm absorbierende Hydroxylgruppe. Einstrahlung in das *d* der Methylgruppe an C(2) bei 1,01 ppm wandelte das *qa* in ein *s* um; Einstrahlung in das *qa* der Hydroxylgruppe oder Zusatz von D₂O ergab ein *s* für das Methylsignal.

Erwartungsgemäss reagierte die Carbonylgruppe des Ketons **8** weniger stereoselektiv als diejenige von **9**: Umsetzung von **8** mit Natrium-bis(2-methoxyäthoxy)-aluminiumhydrid, Vinylolithium oder Methylolithium führt zu Gemischen der an C(2) epimeren Alkohole **23**, **24** bzw. **25** (*Schema 11*).

Schema 11



Das mit dem erstgenannten Reduktionsmittel erhaltene Produkt stellt ein Gemisch *syn/anti-23* = 42,5/57,5 dar; durch Chromatographie an Kieselgel liessen sich die Alkohole trennen. – Im Spektrum des mit Eu(DPM)₃ komplexierten *syn-23* wird die Absorption von CH₃ an C(6) relativ zur Absorption der CH₃-Gruppe in *anti-23* deutlich nach tieferem Feld verschoben. Im NMR.-Spektrum von *syn-23* absorbiert H–C(2) infolge der Abschirmung durch die 9,10-Doppelbindung bei höherem Feld (2,98 ppm) als H–C(2) von *anti-23* (3,24 ppm).

Die Zusammensetzung der Alkoholgemische **24** bzw. **25** wurde gas-chromatographisch ermittelt. Die *syn*-Verbindungen (*syn-24*, *syn-25*) herrschen stark vor (85% bzw. 95%). Die Festlegung der Konfiguration an C(2) erfolgte für die Hauptprodukte durch die Ähnlichkeit ihrer NMR.-Spektren mit demjenigen von *syn-23*.

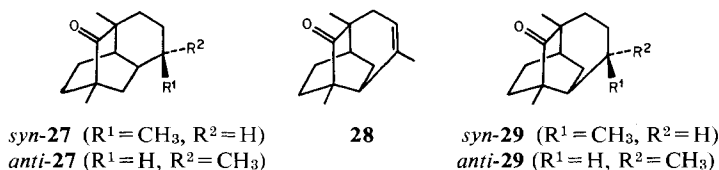
Umsetzung des (95:5)-Gemisches aus *syn/anti-25* mit Hg(OAc)₂ in Tetrahydrofuran und anschliessende reduktive Aufarbeitung mit NaBH₄ gab neben 60% unverändertem Ausgangsmaterial 40% eines (3:5)-Gemisches der zwei tetracyclischen Äther *syn*- und *anti-26*⁴⁾ (*Schema 11*). Die beiden Äther liessen sich mittels präparativer Gas-Chromatographie rein erhalten. – Die NMR.-Spektren beider Verbindungen zeigen ein *m* von zwei Vinylprotonen im Bereich von 6,15–5,90 ppm und ein *d* ($J = 7 \text{ Hz}$) der Methylgruppe an C(6) bei 1,04 bzw. 0,94 ppm. Daraus folgt, dass bei der Ätherbildung die 5,6-ständige Doppelbindung von *syn-25* reagierte. Die beim Hauptprodukt *syn-26* beobachtete Kopplung $J(5,6) \sim 1 \text{ Hz}$ ist im Einklang mit der für den Torsionswinkel H–C(5)/H–C(6) = 80–85° erwarteten Kopplung [11]. Beim Nebenprodukt *anti-26* beträgt der entsprechende Winkel 35–40°, entsprechend einer beob-

⁴⁾ Relative Stellung der C(6)-Methylgruppe in bezug auf das Zentrum 2.

achteten Kopplung $J(5,6) = 5$ Hz. Die Entschirmung durch den Äthersauerstoff [12] bewirkt, dass im Spektrum von *syn*-**26** die Methylgruppe an C(6) um 0,1 ppm bei tieferem Feld absorbiert als im Spektrum von *anti*-**26**. Noch ausgeprägter zeigt sich dieser Effekt bei H-C(6), das bei *anti*-**26** um 0,4 ppm bei tieferem Feld erscheint als bei *syn*-**26**.

Die tricyclischen Ketone **8** und **9** unterscheiden sich stark in ihrem Hydrierverhalten. Während **8** ohne wahrnehmbare Zwischenstufe *syn/anti*-**27** im Verhältnis 4:1 lieferte, erfolgte die Hydrierung von **9** in zwei Stufen. Zunächst entsteht unter Ab-sättigung der 10, 11-ständigen Doppelbindung das Dihydroderivat **28**, dessen weitere Hydrierung *syn/anti*-**29** im Verhältnis von 2:1 ergibt [5] (Schema 12).

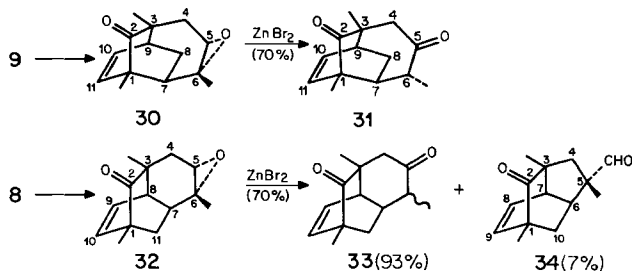
Schema 12



Die Konfiguration von *anti*-**29** steht fest, da die Verbindung mit Seychellen korreliert worden ist [5]. Die Hydrierung von **9** erfolgt somit bevorzugt von der *anti*-Seite. Aufgrund von Modellen sollte dies auch für **8** gelten, weshalb dem zur Hauptsache gebildeten Tetrahydroderivat die Formel von *syn*-**27** zugewiesen wird⁵⁾.

Die Epoxidierung der Ketone **8** und **9** mit *m*-Chlorperbenzoesäure verläuft regio-spezifisch und stereoselektiv: Aus **9** entstand in hoher Ausbeute durch *anti*-Angriff das starre Mono-epoxid **30** (Schema 13). Die Struktur von **30** lässt sich aus dem NMR.-Spektrum ableiten. Es enthält Signale von zwei Vinylprotonen; H-C(5) erscheint als $d \times d \times d$ ($J(5,4a) = 6,5$ Hz, $J(5,4b) = 3$ Hz, $J(5,7) = 1$ Hz). Diese Kopplungen sprechen für die *anti*-Stellung der Epoxidgruppe. Aus dem Modell lassen sich für H-C(5)/Ha-C(4) bzw. H-C(5)/Hb-C(4) Torsionswinkel von 0° bzw. 120° ablesen. Beim isomeren Epoxid mit *syn*-ständiger Epoxidgruppe würden diese Winkel 75° bzw. 45° betragen. Aufgrund der *Karplus*-Beziehung [11] lassen sich daraus die fol-

Schema 13



⁵⁾ Im NMR.-Spektrum wird die Absorption der Methylgruppe an C(6) nach Zusatz von Eu(DPM)_3 nicht signifikant verschoben. Wegen der Flexibilität des Sechsrings, an der diese Methylgruppe haftet, kann daraus kein Schluss auf die Konfiguration des Zentrums 6 gezogen werden.

genden Kopplungskonstanten angeben: 0° : 8,2 Hz, 120° : 2,2 Hz, 75° : 0,3 Hz, 45° : 4 Hz. Beim Cedren-epoxid [13] betragen die Torsionswinkel 90° bzw. 30° , welche nach der Karplus-Gleichung Kopplungskonstanten von 0 Hz bzw. 7 Hz entsprechen. Gefunden wurde im Spektrum von Cedren-epoxid eine Kopplung von 4,1 Hz. Würde das Epoxid aus dem Keton **9** *syn*-Konfiguration besitzen, so wäre die grösste zu erwartende H-C(5)/H-C(4)-Kopplung < 4 Hz.

Behandlung des Epoxids **30** mit ZnBr_2 oder BF_3 -Ätherat in Benzol gab in 70% Ausbeute das Diketon **31** (Schema 13), das im IR.-Spektrum (CCl_4) Carbonylbanden bei 1728 und 1705 cm^{-1} zeigt. Aus der kleinen Kopplungskonstante $J(6,7) = 1$ Hz folgt die *anti*-Lage der Methylgruppe an C(6). (Beim Epimeren wäre eine grössere Kopplung zu erwarten). – Da bei der Öffnung von Epoxiden mit Lewis-säuren bei kinetischer Kontrolle der Reaktion am Zentrum, an dem der C–O-Bindungsbruch erfolgt, eine Inversion stattfindet [14], steht die Struktur **31** im Einklang mit der des Vorläufers **30**.

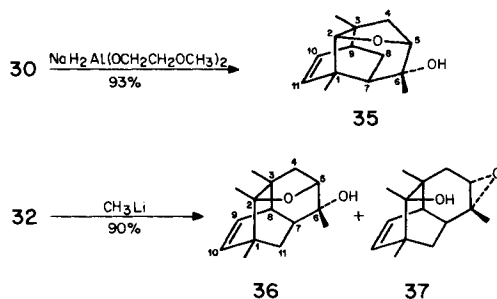
Dem Epoxid aus dem Keton **8** kann die Formel **32** zugeteilt werden (Schema 13). Aus dem NMR.-Spektrum von **32** folgt die Regiospezifität, aber nicht die Stereochemie der Epoxidierung. H-C(5) erscheint als verbreitertes *d* mit $J(5,4) = 4,5$ Hz. Eines der H-Atome an C(4) absorbiert als *d* × *d* bei 2,3, das andere als verbreitertes *d* bei 1,7 ppm. Da die Zuordnung dieser beiden H-Atome nicht möglich erscheint, lässt sich aus den NMR.-Daten die Konfiguration des Epoxidringes nicht ableiten. Analog zur Hydrierung ist allerdings anzunehmen, dass die Epoxidierung bevorzugt von der *anti*-Seite erfolgt.

Bei der Einwirkung von ZnBr_2 in Benzol auf **32** entstanden zwei Produkte (zusammen 70%) im Verhältnis 93:7. Das Hauptprodukt stellt das Diketon **33** dar mit vermutlich *syn*-ständiger Methylgruppe an C(6). Dem Nebenprodukt ist die Formel **34** (Schema 13) zuzuordnen. Charakteristische Signale im NMR.-Spektrum von **34** sind die drei Methyl-*s* bei 1,33, 1,19 und 1,13 ppm und das *s* des Aldehydprotons bei 9,57 ppm.

Die Epoxidketone **30** und **32** lassen sich in die tetracyclischen Ätheralkohole **35** und **36** überführen (Schema 14). So wurde **35** in hoher Ausbeute durch Reduktion von **30** mit Natrium-bis-(2-methoxyäthoxy)-aluminiumhydrid erhalten. Der Ätheralkohol zeigt im IR.-Spektrum Hydroxy-Absorption.

Aus dem NMR.-Spektrum (C_6D_6) von **35** ist zu ersehen, dass H-C(5) (3,69 ppm) und H-C(2) (3,18 ppm) je eine W-Kopplung $J(5,7) = 1,8$ Hz bzw. $J(2,7) = 2,0$ Hz mit

Schema 14



dem Proton H-C(7) geben. Die drei Methylgruppen erscheinen als *s* bei 1,39, 1,34 und 1,03 ppm. In dem in (CD₃)₂SO aufgenommenen Spektrum lässt sich das Hydroxylproton als scharfes *s* bei 4,50 ppm erkennen, was auf die tertiäre Anordnung der OH-Gruppe hinweist.

Die Umsetzung des Epoxyketons **32** mit Methyllithium führte in 90% Ausbeute zu einem (7:3)-Gemisch von **36** und **37** (*Schema 14*). Die Ähnlichkeit der NMR.-Spektren von **36** bzw. **37** mit *syn*-**26** bzw. **32** lässt die zwei Isomeren eindeutig zuordnen.

Im Falle von **36** erscheinen die Vinylprotonen H-C(9) und H-C(10) analog zu *syn*-**26** nahe beieinander bei 6,12 und 6,05 ppm. Die Vinylprotonen H-C(9) und H-C(10) von **37** sind hingegen analog zu den entsprechenden Protonen von **32** weiter voneinander getrennt (6,38 und 5,93 ppm). Auch H-C(5) zeigt in den Spektren von **36** ein *d* × *d* bei 3,82 ppm, in *syn*-**26** ein *d* × *d* bei 3,86 ppm.

Im Spektrum des Epoxyalkohols **37** ist die Absorption von H-C(5) im Vergleich zur Absorption von H-C(5) des Epoxyketons **32** um *ca.* 0,5 ppm nach tieferem Feld verschoben; die vier Methyl-*s* liegen bei 1,35, 1,20, 1,18 und 0,84 ppm, während die drei Methyl-*s* in **32** bei 1,14, 1,02 und 0,81 ppm absorbieren. Die Verschiebung der Absorption von H-C(5) sowie der H-Atome einer Methylgruppe, bei der es sich zweifellos um die C(6)-ständige handelt, muss im Spektrum des Epoxyalkohols **37** auf die *syn*-Stellung der Hydroxylgruppe und der erwähnten Protonen zurückzuführen sein.

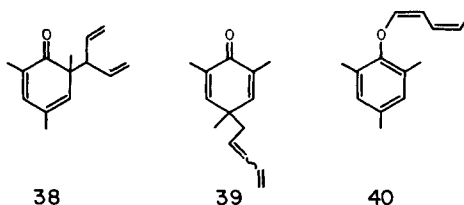
Die Bildung der tetracyclischen Ätheralkohole **35** und **36** aus den Epoxyketonen **30** und **32** beruht auf vorgängiger, stereoselektiver Umwandlung der Ketogruppe in einen *syn*-Alkohol – isoliert im Falle von **37** – gefolgt von nucleophilem Angriff der Alkoholfunktion auf das sterisch günstige Zentrum des Epoxidrings (*cf.* [15] [16]).

Diskussion

Diese gliedert sich in drei Abschnitte. Im ersten (**A**) wird auf den Bildungsmechanismus von (1*Z*,3*Z*)-Penta-1,3-dienyl-mesityläther (**2**) aus (*E*), (*Z*)-Penta-2,4-dienyl-mesityläther ((*E*), (*Z*)-**1**) (*Schema 1*) eingegangen. Im Abschnitt **B** werden die Möglichkeiten diskutiert, die den Dienonen **6** und **7** (*Schema 2*) für die thermische (*E*) → (*Z*)-Isomerisierung der 2ständigen Doppelbindung im Pentadienylrest offenstehen, eine Voraussetzung für die im Abschnitt **C** näher diskutierten intramolekularen *Diels-Alder*-Reaktionen.

A. Bildung von (1*E*,3*Z*)-Penta-1,3-dienyl-mesityläther (2**).** – Der Äther **2** entsteht in 24% Ausbeute beim Erhitzen des Gemisches aus 93% (*E*)- und 7% (*Z*)-Penta-2,4-dienyl-mesityläther ((*E*), (*Z*)-**1**); *Schema 1*). Naheliegend ist ein [1,5*s*]-H-Verschiebungsmechanismus, der aber aus sterischen Gründen nur bei (*Z*)-**1** möglich ist. Dabei könnten aber höchstens 7% **2** aus dem eingesetzten ((*E*), (*Z*)-**1**)-Gemisch entstehen. Da aber 24% **2** entstanden sind, muss noch die Isomerisierungsreaktion (*E*)-**1** → (*Z*)-**1** einherlaufen. Für diese Isomerisierung können zwei, vermutlich konkurrierende, pericyclische Mechanismen sowie dissoziative Prozesse in Betracht gezogen werden: 1) Reversible [3*s*,3*s*]-Umlagerung von (*E*)-**1** zum Cyclohexa-2,4-dien-1-on-Derivat **38** (*Schema 15*), dessen Rückumlagerung ein Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**1** geben muss [17]. – 2) Reversible Bildung des Cyclohexa-2,5-dien-1-on-Derivates **39** durch *Cope* Umlagerung von **38** bzw. von (*E*)-**39** durch [5*s*,5*s*]-Umlagerung von (*E*)-**1** [2]. Bei der

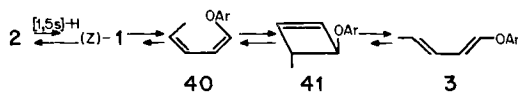
Schema 15



Rückumlagerung, auch des (*E*)-**39**, durch eine $[5s,5s]$ -Reaktion entsteht wiederum ein (*E*),(*Z*)-**1**-Gemisch [2]. – 3) Homolytische Spaltung des Dienons **38** und/oder des Dienons **39** in Mesityl- und in ein (*E*),(*Z*)-Gemisch von Penta-2,4-dienyl-Radikal, gefolgt von C–O-Rekombination zu den Äthern (*E*),(*Z*)-**1**⁶) und C–C-Verknüpfung zu den (*E*),(*Z*)-Dienonen **6** und **39**. Dass dieser oder der analoge Weg *via* heterolytischer Spaltung für die Bildung von (*Z*)-**1** zumindest eine wichtige Rolle spielt, folgt aus späteren Ausführungen (Seite 1713)⁷). Die $[1,5s]$ -H-Verschiebung von (*Z*)-**1** kann je nach der Geometrie des sechsgliedrigen aktivierten Komplexes (Mesityloxygruppe pseudoäquatorial bzw. pseudoaxial) zu **2** bzw. **40** führen (Schema 16). (*Z*)-Phenylpropenyläther ist thermodynamisch stabiler als das (*E*)-Isomere ($\Delta G^{25^\circ} = 0,37$ kcal/mol [19], vgl. [20]). Unter der Voraussetzung, dass dasselbe auch für die Butadienyläther **2** und **40** gilt⁸), **40** also die thermodynamisch stabilere Verbindung ist, sollte bei thermodynamischer Kontrolle der im Prinzip reversiblen $[1,5s]$ -H-Verschiebung im Reaktionsprodukt **40** gegenüber **2** vorherrschen. Das Auftreten von **40** wurde aber nicht beobachtet. Unter der Annahme, dass **40** den Umlagerungsbedingungen standhält, lässt sich daraus schliessen, dass die Reaktion kinetisch kontrolliert ist und der Übergangszustand mit pseudoäquatorialer Mesityloxygruppe vorherrscht.

Wie früher erwähnt, bildet sich beim längeren Erhitzen von **2** auf 150° in Octan z.T. (*1E,3E*)-(Penta-1,3-dienyl)-mesityläther (**3**). Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Isomerisierung $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$ radikalischer Natur ist⁹). Eine Serie pericyclischer Prozesse,

Schema 16



⁶) Penta-2,4-dienyl-phenyläther geben beim Erhitzen auf *ca.* 170° praktisch nur sigmatropische Umlagerungsprodukte, d.h. die homolytische Spaltung des Äthers ist ohne Belang [2], was mit der um *ca.* 3 kcal/mol grösseren C–O-Bindungsenergie gegenüber der C–C-Bindungsenergie in Einklang steht.

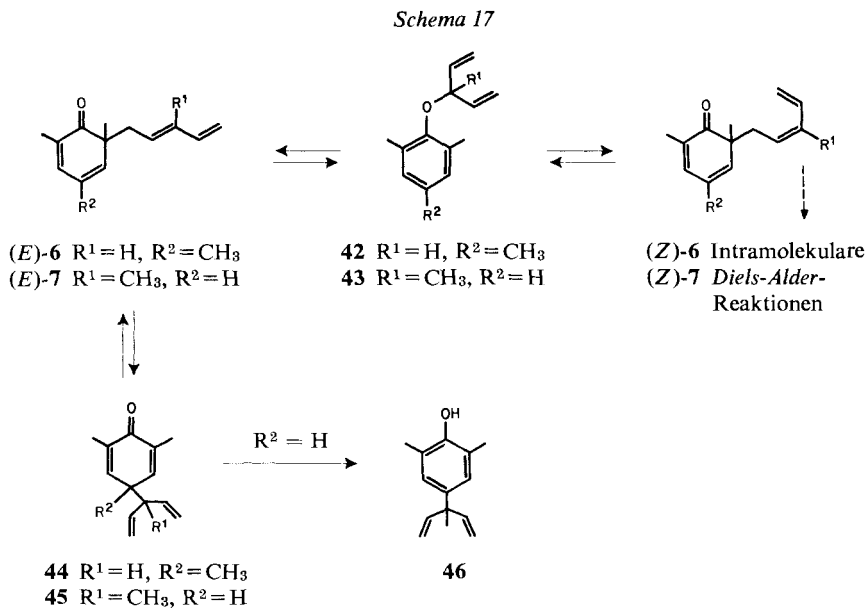
⁷) Eine direkte Isomerisierung von (*E*)-**1** zu (*Z*)-**1** würde eine Aktivierungsenthalpie von *ca.* 50 kcal/mol erfordern (*cf.* [18]) und kommt deshalb für die Versuchstemperatur von 150° nicht in Frage.

⁸) (*Z*)-1-Fluor- und (*Z*)-1-Chlor-buta-1,3-dien sind auch stabiler (21) ($\Delta G^{100^\circ} = -0,4$ kcal/mol bzw. $-0,6$ kcal/mol) als die entsprechenden (*E*)-Isomeren. Dasselbe gilt für (*Z*)-1,2-Difluor- [22] und (*Z*)-1,2-Dichlor-äthylen [23] [24].

⁹) Die *via* ein Diradikal (Übergangszustand oder Zwischenprodukt) verlaufende (*E*) \rightarrow (*Z*)-Isomerisierung von Propenylmesitylen erfordert Temperaturen von $360\text{--}380^\circ$ und ist durch Aktivierungsparameter $E_A = 50\text{--}51$ kcal/mol, $\log A = 12,7\text{--}12,8$ gekennzeichnet [25].

wie sie im *Schema 16* dargestellt ist, könnte die Bildung von **3** erklären. Ein conrotatorischer Ringschluss von **2** würde wegen der Bildung des sterisch ungünstigen *cis*-3-Mesityloxy-4-methyl-cyclobuten-(1) zweifellos langsamer verlaufen als der conrotatorische Ringschluss von **40** zu **41**. Vergleichsweise sei erwähnt, dass die thermische, im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt *via* Cyclobutene verlaufende Isomerisierung von (*E,E*) → (*Z,Z*)-1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-butadien oder des entsprechenden (*E,Z*)-Isomeren zum (*Z,E*)-Isomeren bereits im Temperaturbereich von 125° abläuft [26] (vgl. [27]). Die postulierte thermische Umwandlung von **40** in **3** erscheint danach als durchaus möglich. 2-Methyl-cyclobut-2-en-1-ol öffnet sich bei 100° zu (*E*)-2-Methyl-buta-1,3-dien-1-ol; gleich verhält sich der entsprechende Trimethylsilyläther [28]. Dieser Öffnungsrichtung entspricht der Übergang **41** → **3**.

B. (*E*) → (*Z*)-Isomerisierung des Pentadienyl-Restes in den 6-Pentadienyl-cyclohexa-2,4-dien-1-onen **6 und **7** (Schema 2)** – Die durch Alkylierung hergestellte 6-Pentadienyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one **6** und **7** stellen, wie erwähnt, Gemische dar, in denen die (*E*)-konfigurierten Verbindungen stark überwiegen. Für die zur Cyclisierung nötige (*E*) → (*Z*)-Isomerisierung kann man verschiedene Mechanismen in Betracht ziehen: 1) *Retro*-Claisen-Umlagerung von **6** bzw. **7** zu den 1-Vinylallyl-aryläthern **42** bzw. **43**, gefolgt von einer *o*-Claisen-Umlagerung zu einem Gemisch von (*E*), (*Z*)-**6** bzw. (*E*), (*Z*)-**7** (Schema 17). 1-Vinylallyl-vinyläther erleidet schon bei Temperaturen unter 0°, sehr rasch bei 35°, eine *Claisen*-Umlagerung zum Hepta-4,6-dien-1-al [29]. Zur thermischen Umlagerung von Allylvinyläther in 4-Pentalen werden jedoch Temperaturen von 120–170° benötigt ($t_{1/2}$ bei 80° würde etwa $3 \cdot 10^3$ Std. betragen)¹⁰) [30]. Allyl-2,6-dimethylphenyläther benötigt Umlagerungstemperaturen von etwa 180°,



¹⁰) 1-Vinylallyl-vinyläther werden unter Verwendung von $Hg(OAc)_2$ hergestellt [29] [31]; selbst bei 68° erleidet aber Allylvinyläther in Gegenwart von $Hg(OAc)_2$ keine *Claisen*-Umlagerung.

$t_{1/2}$ bei 80° wäre mit $3 \cdot 10^4$ Std. nur etwa 10mal so gross, wie für Allylvinylläther. Auf der andern Seite beträgt $t_{1/2}$ (80°) für die Umlagerung von 6-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on in den Allyl-2,6-dimethylphenyläther 31,5 Std., bzw. bei der Umlagerung in 4-Allyl-2,6-dimethylphenol 11,7 Std. [32]. Aus diesem Vergleich ergibt sich, dass bei der Temperatur, bei der die *Diels-Alder*-Reaktionen ausgeführt wurden (80°), die Umlagerungen (*E*)-**6** \rightarrow **42** \rightarrow (*E*),(*Z*)-**6** bzw. (*E*)-**7** \rightarrow **43** \rightarrow (*E*),(*Z*)-**7** mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen sollten.

2) Eine competitive Isomerisierungsmöglichkeit für **6** besteht in der reversiblen Umlagerung von (*E*)-**6** in 2,4,6-Trimethyl-4-(1-vinylallyl)-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**44**), gefolgt von rascher Rückumlagerung in (*E*),(*Z*)-**6**¹¹⁾ (Schema 17). Dieselbe Möglichkeit ergibt sich auch für **7**. Dabei würde 2,6-Dimethyl-4-(1-methyl-1-vinylallyl)-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**45**) resultieren, das sich in (*E*),(*Z*)-**7** zurückumlagern oder kompetitiv durch Enolisierung in 2,6-Dimethyl-4-(1-methyl-1-vinylallyl)-phenol (**46**) übergehen könnte. Die Rückumlagerung zu (*E*),(*Z*)-**7** wird aufgrund der oben angeführten Argumente für die rasche *Claisen*-Umlagerung von **43** sowie der quartären Natur¹²⁾ des Zentrums 1' (pseudoaxiale Anordnung des 1-Methyl-1-vinylallyl-Restes in **45**) sehr gefördert. – Die konkurrierende Enolisierung von **45** zu **46** tritt offenbar nur in untergeordnetem Masse ein. Bei einem grösseren Ansatz mit **7** liess sich die Verbindung **46** in etwa 3% Ausbeute isolieren¹³⁾ (vgl. exper. Teil). Das Auftreten von **46** zeigt aber, dass die postulierte Umwandlung **7** \rightarrow **45** tatsächlich eintritt¹⁴⁾.

3) Spaltung der C(6)–C(1')-Bindung von (*E*)-**6**, Stereoisomerisierung des Pentadienyl-Bruchstückes und Rekombination zu einem Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**6**. Die Spaltung kann homolytischer Natur (Pentadienyl- und Phenoxy-Radikal) oder heterolytischer Natur (Pentadienyl-Kation und Phenoxy-Anion) sein. Dass solche Prozesse eine Rolle spielen, zeigen die folgenden Beobachtungen: In einem ersten Experiment wurde eine 0,92 M (18,5proz.) Lösung von (*E*)/(*Z*)-**6** 93:7 in Pentan, die gleichzeitig 0,52 M (7proz.) an 3,5-Dideuteriomesitol war, während 48 Std. auf 85° erhitzt (zugeschmolzenes Rohr). Nach Aufarbeitung wurden die tricyclische Verbindung **5** und der Mesityl-pentadienyläther **1**, bestehend aus 96% des (*E*)- und 4% des (*Z*)-Isomeren durch Chromatographie getrennt und in jedem der beiden Produkte der ²H-Gehalt anhand von NMR.- und Massen-Spektren bestimmt. In einem zweiten Versuch wurde eine Pentanlösung, die 0,76 M (16proz.) in (*E*)-**6** und 1,55 M (21proz.) in 3,5-Dideuteriomesitol war, analog behandelt. In einem dritten Versuch (Nr. 3) wurde (*E*)-**6** ($M = 0,99$ entsprechend 20%) ohne 3,5-Dideuteriomesitol-Zugabe erhitzt (s. Tab. 1). Unter ähnlichen Versuchsbedingungen wird (*E*),(*Z*)-**1** durch zugesetztes Mesityl (1 Mol-Äquiv.) nicht verändert. Bei einer Gleichverteilung (100% Austausch) des Deuteriums auf das eingesetzte Mesityl und das durch eine quantitative C(6)–C(1')-Spaltung des eingesetzten (*E*)-**6** entstandene Mesityl, gefolgt

¹¹⁾ Vgl. $t_{1/2}$, (80°) = 11,7 Std. für die Umlagerung von 6-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on in 4-Allyl-2,6-dimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on [32].

¹²⁾ Vgl. hierzu die thermische Umlagerung von 3,3-Dimethylallyl-phenyläther in 4-(3,3-Dimethylallyl)-phenol [33] [34].

¹³⁾ Dieses Phenol ist bis zu Temperaturen von 218° stabil.

¹⁴⁾ Aufgrund von Modellen erscheint eine (*E*) \rightarrow (*Z*)-Isomerisierung durch eine reversible [5s,5s]-Umlagerung des Pentadienylrestes aus der Stellung 6 in die Stellung 2 (*o,o'*-Umlagerung) in **6** und **7** sehr wenig wahrscheinlich.

von Rekombination zu (*E*),(*Z*)-**1** und (*E*),(*Z*)-**6**, wobei (*Z*)-**6** in **5** übergeht, müssten beide Stoffe 36% bzw. 66% der entsprechenden d_2 -Verbindungen enthalten. Aus *Tab. 1* ist ersichtlich, dass im ersten Experiment (*E*),(*Z*)-**1** 25,9%, im zweiten Experi-

Tabelle 1. Experimente mit 3,5-Dideuteriomesityl in Pentanlösung bei 85°

Exp. Nr.	C von 6 (mol/l)	Zugesetztes Mesitol- d_2 Mol.-Äquiv.	(<i>E</i> / <i>Z</i>)- 1 (%)	(<i>E</i>)/(<i>Z</i>)- 1 - d_2 in (<i>E</i>),(<i>Z</i>)- 1 (%)	Abnahme an (<i>E</i>),(<i>Z</i>)- 1 (%)	4 (%)	5 (%)	[2 H]- 5 in 5 (%)	Zunahme an 5 (%)
1	0,92	0,56	31,5	25,9	6,2	5,4	30,3	13,0	9,2
2	0,76	1,98	26,4	25,4	11,3	5,4	39,1	12,7	18,0
3	0,98	–	37,7	–	–	5,2	21,1	–	–

ment 25,4% der d_2 -Verbindung enthält, entsprechend einem Austausch von 72% bzw. 38,5%. Der $5-d_2$ Gehalt von **5** beträgt im ersten Exper. 13%, im zweiten Exper. 12,7%, was einem Austausch von 36% bzw. 19% entspricht¹⁵). Diese Werte zeigen, dass die Äther (*E*),(*Z*)-**1** zu einem guten Teil *via* einen Freien Radikal-Mechanismus oder *via* heterolytische Dissoziations-Rekombinations-Mechanismen entstanden sind.

Es ist bekannt, dass schon eine 10proz. Lösung von Phenol in Benzol sich als typisches solvolytisches Lösungsmittelsystem verhält [35]. So geben z.B. 1,1-Dimethylallylchlorid und 3,3-Dimethylallylchlorid bei der Solvolyse in einer 10–30proz. Phenollösung in Benzol bei 25° Gemische von 1,1-Dimethylallyl- und 3,3-Dimethylallyl-phenyläther sowie 2- und 4-[3,3-Dimethylallyl]-phenol [35b]. Das Verhältnis der O- und C-Substitutionsprodukte liegt zwischen 1,55 und 2,1. Für eine heterolytische Spaltung erscheint das durch eine von zugesetztem Mesitol bewirkte H-Brückenbindung aktivierte Dienon **6** sehr geeignet, da dabei unter Gewinnung der aromatischen Resonanzenergie Mesitol (bzw. Mesityloxy-Anion) und das Pentadienyl-Kation resultieren. Da der H/D-Austausch im Mesitol zweifellos die relativ rascheste Reaktion darstellt, erfolgen Rekombinationsreaktionen der freien Ionen stets von dem jeweils vorhandenen H/D-Mesitol-Gleichgewichtsgemisch aus. Die C,C-Rekombinationsreaktionen können neben (*E*)-**6**, dem direkten Vorläufer des Tricyclus **5**, alle anderen in den *Schemata 15* und *17* aufgeführten Zwischenprodukte liefern. Von den C,O-Rekombinationsprodukten sind die Äther (*E*),(*Z*)-**1**, wie voranstehend erwähnt, bei 85° stabil, während **42** (*Schema 17*) einen pericyclischen Vorläufer von (*E*),(*Z*)-**6** darstellt. Dieselben Produkte würden auch bei einer homolytischen Spaltung von (*E*),(*Z*)-**6** resultieren, unter der Voraussetzung, dass der D- bzw. H-Austausch zwischen Mesitol- d_2 und nicht deuteriertem Mesitylradikal relativ zu den Rekombinationsreaktionen der freien Radikale rasch abläuft¹⁶). Der D-Einbau im Tricyclus **5** ist nur halb so gross wie in (*E*),(*Z*)-**1**. Die (*E*) → (*Z*)-Isomerisierung des

¹⁵) Bei Zusatz von 2,6-Dimethylphenol (anstelle von Mesitol) resultierten einige Prozente 2,6-Dimethyl-4-pentadienyl-phenol (s. exper. Teil).

¹⁶) Die Übertragung eines H-Atoms von Phenol auf das 4-Methylphenoxy-Radikal scheint relativ langsam zu erfolgen, da sie erst in einer Lösung, die 0,1 M in bezug auf Phenol war, nachgewiesen werden konnte (vgl. [36]).

Dienons **6** erfolgt somit zum Teil intramolekular gemäss den unter Punkt 1 und 2 diskutierten Mechanismen und/oder *via* Radikalgeminate bzw. interne Ionenpaare (vgl. [36] [37]).

Der Zusatz von Mesitol bewirkt eine deutliche Zunahme an Tricyclus **5**, im Falle von 2 Mol-Äquiv. Mesitol um 18%. Auf der andern Seite wird die Ausbeute an Äther (*E*),(*Z*)-**1** herabgesetzt, allerdings nicht so stark. Bemerkenswert ist, dass die Menge an Kreuzprodukten, (*E*),(*Z*)-**1**-d₂ und **5**-d₂ im Exper. 1 (0,56 Mol-Äquiv. Mesitol-d₂-Zusatz) und im Exper. 2 (1,98 Mol-Äquiv. Mesitol-d₂-Zusatz) praktisch gleich ist (*Tab. 1*).

Eine mögliche Erklärung für diesen Befund wäre die folgende: Bei Erhöhung der Mesitolkonzentration steigt die solvolytische Fähigkeit des Systems. Würde die Bildung des deuterierten Äthers (*Z*)-**1**-d₂ allein auf solvolytische Spaltung des Dienons **6** zurückzuführen sein, so wäre ein Nichtansteigen des D-Einbaus unverständlich. Eine Deutung für den experimentellen Befund liesse sich dann geben, wenn angenommen wird, dass auch die homolytische Spaltung von **6** für die Bildung von (*E*),(*Z*)-**1** wichtig ist. Dieser Spaltungsmodus würde durch zunehmende Mesitolkonzentration nicht merklich beeinflusst. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass Phenole sigmatropische Reaktionen wie aromatische *Claisen*-Umlagerungen beschleunigen [38]. Bekannt ist auch, dass *Diels-Alder*-Reaktionen durch *Lewis*-Säuren katalysiert werden [39]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass bei der Umlagerung von (*E*),(*Z*)-**6** in *N,N*-Diäthylanilin die Ausbeuten an den tricyclischen Ketonen etwa gleich sind wie in Benzol, jedoch die Menge des gebildeten Äthers **1** ab-, diejenige des Mesitols zunimmt. Beim Arbeiten in dem unpolaren Lösungsmittel Octan macht der Äther **1** etwa 50% des Reaktionsproduktes aus; entsprechend liegen die Ausbeuten an den tricyclischen Verbindungen **5** deutlich tiefer als bei der Umlagerung in Benzol (vgl. *Tab. 2* im exper. Teil).

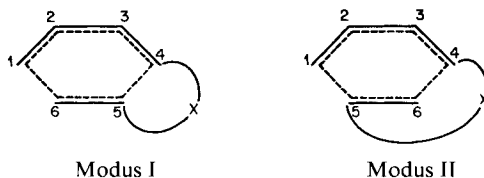
Nun hat *Miller* gezeigt, dass 6-Benzyl-cyclohexa-2,4-dien-1-one unter Säurekatalyse neben [1,2]-formale intramolekulare [1,3]-Umlagerungsprodukte, nämlich Benzylphenyläther und 4-Benzylphenole, liefern [40]. Ähnliche Reaktionen könnten auch mit **6** unter dem Einfluss von zugesetztem Mesitol stattfinden, wobei u.a. der Äther **1** entstehen würde. Auch das intermediäre C-Wanderungsprodukt, 2,4,6-Tri-methyl-4-pentadienyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**39**) (*Schema 15*) könnte durch rasche [5,5]- oder zweimalige [3,3]-Umlagerung den Äther **1** liefern. Bei intra- bzw. pseudo-intra-molekularem Ablauf dieser Reaktionen würde es zu keiner Bildung von **1**-d₂ kommen. Ohne Mesitolzusatz sollten die oben erwähnten **6** → **1**-Umlagerungen nicht stattfinden und **1** somit weitgehend nach, einen D-Einbau ermöglichende, Dissoziations-Rekombinations-Mechanismen entstehen.

Die Beobachtung, dass zugesetztes Mesitol die Ausbeute an **5** merklich erhöht, lässt sich präparativ ausnützen und wurde bei der Synthese der Tricyclen **8** und **9** mit Erfolg angewendet [5].

Das Dienon (*E*)-**6** entsteht, wie erwähnt, auch beim Erhitzen von (*E*),(*Z*)-**1** auf 145°, neben beträchtlichen Mengen von Mesitol. Die Bildung von **6** lässt sich durch einen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus, ausgehend von den Dienonen **38** und **39**, den thermischen Folgeprodukten von **1**, ohne Schwierigkeiten deuten; möglich wäre auch eine durch Mesitol katalysierte Umlagerung **39** → (*E/Z*)-**6**.

C. Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen. – Diese Reaktionen (Homo-Elektrocyclisierungen) können gemäss *Schema 18* nach zwei Modi verlaufen¹⁷⁾. Es scheint, dass die meisten bisher beschriebenen Intra-Diels-Alder-Reaktionen unter kinetischer Kontrolle ausführbar sind (*cf.* [41]).

Schema 18



Im Falle von Intra-Diels-Alder-Reaktionen von 5-Alkenyl-cyclohexa-1,3-dienen werden diejenigen Tricyclen erhalten, die dem Additionsmodus I entsprechen [41]. Eine Analyse zeigt, dass in diesen Systemen die Übergangszustände für Modus I aus stereoelektronischen und/oder rein sterischen Gründen günstiger sind als diejenigen für Modus II.

Bei den von uns untersuchten Cyclohexadienon-Derivaten wurden Intra-Diels-Alder-Reaktionen von beiden Modi beobachtet. Die Bildungsweise des aus dem Dienon **13** entstandenen Produktes **14** entspricht dem Modus I. Modellbetrachtungen ergeben, dass der Übergangszustand nach Modus I mit pseudo-äquatorialer Anordnung der Pentenyl-Seitenkette von allen vier möglichen Übergangszuständen (Modi I und II mit pseudo-äquatorialer und pseudoaxialer Anordnung der Seitenkette) der günstigste ist.

Die (*Z*)-konfigurierten Dienone **6** und **7** sind durch die Anwesenheit von zwei Diensystemen charakterisiert und besitzen damit *a priori* eine grosse Anzahl von Möglichkeiten für interne Diels-Alder-Reaktionen.

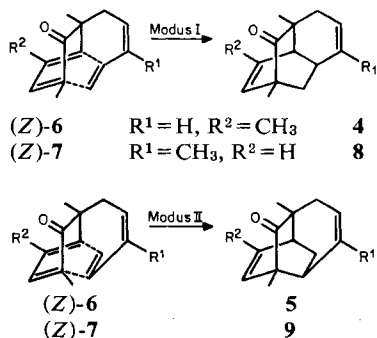
1) *Das Cyclohexa-2,4-dien-1-on-System von 6 als Dien:* Die 2',3'-ständige Doppelbindung könnte aus stereoelektronischen Gründen nur nach dem Modus I unter Ausbildung eines Tricyclo[3.3.1.0^{2,7}]nonan-Gerüsts reagieren. Eine solche Reaktion würde bei 80° vermutlich überhaupt nicht ablaufen (*cf.* [42] [43]). Die 4',5'-ständige Doppelbindung kann als Dienophil nur dann in Erscheinung treten, wenn die mittelständige (*Z*)-konfiguriert ist. Wie erwähnt, geben (*E*)-**6** und (*E*)-**7** bei der Erhitzung auf 80° zur Hauptsache die Produkte **5** bzw. **9** nach Modus II (*Schema 2*).

Die Produkte sind kinetisch kontrolliert, da sich weder **4** noch **5** beim mehrtägigen Erhitzen auf 145° ineinander umwandeln. $\Delta\Delta G^{+80^\circ}$ beträgt für die Bildung von **5/4** –1,4 kcal/mol und für **9/8** –0,8 kcal/mol. Auch **8** und **9** sind bei 145° stabil; beim Erhitzen auf 175° hingegen war schon nach 30 Min. der grösste Teil der eingesetzten Verbindungen zerstört. Im GC. des Erhitzungsproduktes von **9** liess sich danach eine kleine Menge von **8** nachweisen; hingegen fehlte der Pik von **9** im Erhitzungsprodukt von **8**. Dies kann als Indiz gelten, dass von den beiden Tricyclen **8** der thermodynamisch stabilere ist.

Bei der Modus-I-Cycloaddition wird der beste Übergangszustand bei pseudo-äquatorialer Anordnung der Pentadienyl-Seitenkette erreicht (*Schema 19*). Allerdings

¹⁷⁾ Von *Krantz & Liu* [41] als «Sense I» und «Sense II» bezeichnet.

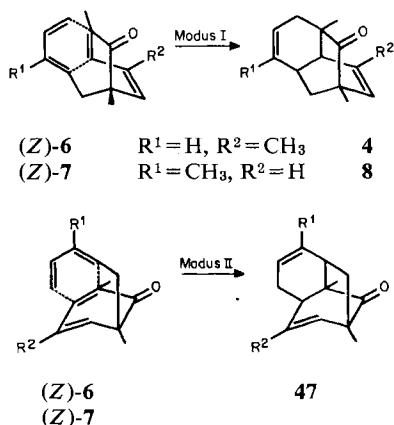
Schema 19



stehen dabei die π -Ebenen der 2',3'- und 4',5'-ständigen Doppelbindungen fast senkrecht zueinander, d.h. im Übergangszustand ist mit einem weitgehenden Verlust der Butadienylstabilisierung von etwa 4 kcal/mol (*cf.* [44]) zu rechnen. Diese bleibt im Übergangszustand für die Modus-II-Reaktion mehr oder weniger erhalten (*Schema 19*). Konkurrierend tritt hier, namentlich bei pseudoaxialer Stellung des Pentadienylrestes, eine repulsive Wechselwirkung zwischen dem *endo*-ständigen H-C(1') und dem (Z)-ständigen H-C(5') auf. Diese Wechselwirkungen vermögen offensichtlich den stabilisierenden Effekt der Butadienkonjugation im Übergangszustand nicht zu überspielen¹⁸⁾.

2) *Die Pentadienyl-Seitenkette von 6 als Dien:* Bei einer Modus-I-Cycloaddition – Dienophil wäre dabei die 1,2-ständige Doppelbindung des Sechseringes – könnten die Produkte **4** bzw. **8** entstehen (*Schema 20*). Der entsprechende Übergangszustand erscheint, aus sterischen Gründen (Interaktion der *syn*-ständigen C(1')- und C(5')-H-

Schema 20



¹⁸⁾ *Krantz & Liu* [41] haben als Erklärung für die Regioselektivität der internen *Diels-Alder*-Reaktion von **6** einen diradikalischen Mechanismus diskutiert. Da hierbei ähnliche sterische Probleme auftreten wie bei dem pericyclischen Mechanismus, sehen wir keine Veranlassung, für die interne *Diels-Alder*-Reaktion von **6** und **7** einen gesonderten diradikalischen Mechanismus anzunehmen.

Atome) und wegen des relativ grossen Abstandes der reagierenden sp^2 -Zentren, weniger günstig als der unter Punkt 1 für die Bildung von **4** und **8** diskutierte Übergangszustand. Allerdings ist die dienophile Doppelbindung Teil eines α, β -ungesättigten Ketones¹⁹). Nach Modus II würde ein Hexahydro-1,7-methano-naphthalin-8-on-Gerüst **47** entstehen (*Schema 20*). Der entsprechende Übergangszustand hätte ähnliche Charakteristika wie die für Modus II diskutierten. Das Auftreten eines solchen Ketons wurde nicht beobachtet. Cycloadditionen mit der 3,4-ständigen Doppelbindung kommen aus stereoelektronischen Gründen nicht in Frage.

Das Dienon **10** kann, strukturell bedingt, nur nach Modus II mit dem Cyclohexadienon als Diensystem zu **11** reagieren.

Wir danken den Herren Professoren *M. Hesse* und seinen Mitarbeitern für Massenspektren, *W. v. Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für NMR.-Spektren, und der mikroanalytischen Abteilung (*H. Frohofer*) für IR.-Spektren und Analysen. Ferner danken wir Herrn Dr. *W. Arnold* (*F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel) für die Diskussion von NMR.-Spektren und Herrn Dr. *M. Hrivnac* (*Givaudan*, Dübendorf) für seine Hilfe bei der Lösung gas-chromatographischer Probleme. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. (Vgl. auch [45]). – Smp. mit den Schmelzpunktapparaten *Mettler* FP-2 und *Büchi* nach Dr. *Tottoli*. – IR.-Spektren in cm^{-1} . UV.-Spektren in nm (ϵ). – NMR.-Spektren bei 60, 100 und 220 MHz; siehe Fussnote ²). Kopplungskonstanten in Hz; bei Entkopplungsexperimenten Angabe des Einstrahlungsortes in ppm \rightarrow beobachtete Region (neue Multiplizität). – Massenspektren an den Geräten CEC-21-110B und ED-21-110 bei 70 eV. Angaben der Pike in m/e (rel. Intensität in %). – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel HF₂₅₄ (*Merck*). Sprühreagenzien: 1proz. carbonat-alkalische Kaliumpermanganatlösung oder 10proz. alkalische Phosphormolybdänsäurelösung.

Analytische Gas-chromatogramme (GC.) an den *C-Erba*-Geräten Modelle C und D (FID). Verwendete Trennsäulen: 3 m 2% XE-60, 3 m 2% Apiezon an Chromosorb G (AWDMCS, 80–100 mesh) und an 25 m XE-60- bzw. 20 m Emulphor Glaskapillarkolonnen. Die quantitative Ausmessung der GC. erfolgte mit DISC-Integrator oder mit einem elektronischen Integrator (*Infotronics* CRS-101). Für jede quantitative Bestimmung wurden mindestens drei Gas-chromatogramme ausgewertet. Erhitzungsversuche wurden in Pyrexbombenröhrchen gemäss [45] durchgeführt.

1. (E), (Z)-(Penta-2,4-dienyl)-mesityläther ((E),(Z)-1). – 21,7 g (0,160 mol Mesityl, 6,4 g (0,160 mol) Natriumhydroxid in 16 ml Wasser und 135 ml N,N-Dimethylformamid wurden bis zur klaren Lösung gerührt. Zu dieser Lösung gab man unter Rühren bei 45–48° 15,9 g (0,155 mol) Penta-2,4-dienylchlorid [2]. Nach 4¹/₂stdg. Rühren liess man abkühlen und versetzte mit dem gleichen Volumen Wasser. Man nahm den sich abscheidenden Äther **1** in Pentan auf und entfernte Mesityl durch mehrfaches Ausschütteln mit *Claisen*-Lauge. Nach dem Neutralwaschen mit 2N H₂SO₄ und ges. NaHCO₃-Lösung trocknete man die Pentanphase über Na₂SO₄. Das Rohprodukt (25,6 g) wurde durch Chromatographie an 640 g Kieselgel (Eluierungsmittel: Pentan/Äther 97:3) gereinigt. Nach Destillation bei 70°/0,05 Torr (Luftbad) erhielt man 18,8 g (60%) des gewünschten Äthers. Das Produkt, das im DC. einen einzigen Fleck (Rf 0,76, Laufmittel Pentan/Äther 6:1) gab, liess im GC. neben 93,5% Hauptprodukt (*E*)-**1** ein Nebenprodukt zu 6,5% erkennen, bei dem es sich um (*Z*)-**1** handelte. – IR. (Film): 999, 904 (–CH=CH₂ konj.), 990, 950 (–CH=CH–CH=CH₂ *trans*). – NMR. (60 MHz, CCl₄): 6,67 (s, 2 arom. H); 6,50–5,50 (m, 3 Vinyl-H); 5,45–4,90 (m, 2 Vinyl-H); 4,21 (d, *J*=5, 2H an C(1')); 2,17 (s, 3 arom. CH₃). – MS. (*m/e*): 202 (*M*⁺, 12), 136 (61), 135 (13), 121 (40), 91 (28), 67 (100).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,9% Gef. C 83,20 H 8,70%

¹⁹) Vom optisch aktiven **6** und **7** (z.B. den Formeln in *Schema 2*) ausgehend, erhalte man nach diesem Reaktionsmodus die Enantiomeren von **4** und **8** in *Schema 2*.

Mesitylpentyläther. 51 mg (*E*),(*Z*)-**1** wurden in 20 ml Cyclohexan in Gegenwart von 20 mg 5proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 13,5 ml H₂ wurden 48 mg Mesitylpentyläther isoliert, welcher auf Glas-Kapillarkolonnen einheitlich war. – NMR. (CDCl₃): 6,70 (*s*, 2 arom. H); 3,65 (*t* mit Feinstruktur, *J* = 6,5, 2H an C(1′)); 2,16 (*s*, 3 arom. CH₃); 1,9–0,8 (*m*, 9H).

2. Thermische Umlagerung von (E),(Z)-1. – 10,2 g **1** wurden in 1000 ml Nonan-Fraktion (Sdp. 145–148°) 29 Std. in Stickstoffatmosphäre unter Lichtausschluss und Rückfluss erhitzt. Anschliessend ermittelte man die Produktzusammensetzung, indem dem Gemisch Proben entnommen wurden, die mit Diphenyläther als internem Standard gas-chromatographisch untersucht wurden. Hierauf wurde der grösste Teil des Lösungsmittels über eine *Vigreux*-Kolonne bei 65° Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde an 700 g Kieselgel mit Pentan/Äther chromatographiert, wobei das Volumenverhältnis Pentan/Äther von 99:1 langsam auf 94:6 gesteigert wurde. Nachdem das Lösungsmittel (Nonan-Fraktion) eluiert war, wurden die folgenden drei Fraktionen erhalten:

I: 3,0 g, bestehend aus 85% **2**, 7% **3**, 2% **1** und 2% **4**; II: 450 mg, bestehend aus 3% **2**, 1% **1** und 96% **4**; III: 1,3 g bestehend aus 99,5% **5** und 0,5% Mesityl.

(*1E,3Z*)- und (*1E,3E*)-(Penta-1,3-dienyl)-mesityläther (**2** und **3**). Durch Chromatographie der Fraktion I an 90 g Kieselgel mit Pentan konnte das Gemisch **2** + **3** von den stärker polaren Begleitstoffen befreit werden. Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 80–90°/0,02 Torr 2,62 g (25,7%) eines farblosen Öles, das im GC. 93% **2** und 7% **3** erkennen liess. 423 mg dieses Gemisches wurden in 8 ml Decan im Bombenrohr 46 Std. auf 150° erhitzt. Danach wurde die Lösung, die laut GC. 71% **2** und 29% **3** enthielt, an 25 g mit 20% AgNO₃ imprägniertem Kieselgel mit Pentan/0–8% Äther chromatographiert. Nach Eindampfen der so erhaltenen reinen Fraktionen und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 80–90°/0,02 Torr erhielt man 51 mg (12%) des zuerst eluierten **3**; die letzten Fraktionen ergaben 80 mg (19%) reines **2**.

2: IR. (Film): 1215, 1200, 1155 (C–O), 965 (C–CH=CH– *trans*), 718 (–CH=CH– *cis*). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 6,74 (*s*, 2 arom. H); 6,48 (*d*, *J*(1,2) = 11,5, H–C(1′)); 5,95–5,40 (*m*, *J*(3,4) = 9,5, *J*(3, CH₃-4) = 1,5, *J*(2,1) = 11,5, H–C(3), H–C(2)); 5,34–4,96 (*d* × *qa*, *J*(4,3) = 9,5, *J*(4, CH₃-4) = 7, H–C(4)); 2,22 (*s*, 1 arom. CH₃); 2,12 (*s*, 2 arom. CH₃); 1,56 (*d* × *d*, *J*(CH₃-4,4) = 7, *J*(CH₃-4,3) = 1,5, CH₃-C(4)). – Entkopplungen: 1,56 → 5,95–5,40 (2 *t*-artige *m*) und 5,34–4,96 (*d*). – MS. (*m/e*): 202 (*M*⁺, 100%).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,98 H 8,93%

3: IR. (Film): 1210, 1200, 1150 (C–O), 970 (–CH=CH–, *trans*). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 6,82 (*s*, 2 arom. H); 6,46 (*d*, *J*(1,2) = 12,5, H–C(1)); 5,97–5,64 (*d* × *d* × *qa*, *J*(3,4) = 15, *J*(3,2) = 10, *J*(3, CH₃-4) = 1,2, H–C(3)); 5,44–5,06 (*d* × *qa*, *J*(4,3) = 15, *J*(4, CH₃-4) = 6, H–C(4), überlagert von *d* × *d*, *J*(2,1) = 12,5, *J*(2,3) = 10, H–C(2)); 2,20 (*s*, 1 arom. CH₃); 2,10 (*s*, 2 arom. CH₃); 1,65 (*d* × *d*, *J*(CH₃-4,4) = 6, *J*(CH₃-4,3) = 1,2, CH₃-C(4)). – Entkopplungen: 1,65 → 5,98–5,64 (*d* × *d*) und 5,44–5,06 (*d* und *d* × *d*). – MS. (*m/e*): 202 (*M*⁺, 94%), 119 (*M* – 83, 47%), 91 (*M* – 111, 82%), 82 (*M* – 120, 100%).

1,3,9-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-on (**4**). Chromatographie der Fraktion II an 17 g Kieselgel (Eluierung: Pentan/2% Äther) ergab nach Eindampfen der reinen Fraktionen und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 70°/0,02 Torr 320 mg (3%) eines schwach gelblichen, campherartig riechenden Öls. – UV. (Hexan): λ_{max}: 214 (3780, Sch.), 286 (117), 294 (122), 306 (126), 318 (86); λ_{min}: 263 (75), 290 (110), 300 (115), 317 (85). – IR. (CCl₄): 1720 (C=O). – NMR. (220 MHz, CCl₄): 5,90–5,75 (*m*, *J*(6,5) = 9,5, *J*(6,7) = 5,5, *J*(6,4b) = 2,5, *J*(6,4a) = 1,7, H–C(6)); 5,55 (schmales *m*, *J*(10,8) = 2, *J*(10, CH₃-9) = 1,5, H–C(10)); 5,47–5,37 (*m*, *J*(5,6) = 9,5, *J*(5,4a) = 4,2, *J*(5,4b) = 1,7, H–C(5)); 2,48–2,34 (*d* × *d* × *d*, *J*(4a,4b) = 18,5, *J*(4a,5) = 4,2, *J*(4a,6) = 1,7, H–C(4)); 2,38–2,25 (*m*, H–C(7) und H–C(8)); 1,87 (*d*, *J*(CH₃-9,10) = 1,5, CH₃-C(9)); 1,88–1,77 (*d* × *d* × *d*, *J*(4b,4a) = 18,5, *J*(4b,6) = 2,5, *J*(4b,5) = 1,7, Hb–C(4)); 1,75–1,60 (*d* × *d*, *J*(11b,11a) = 12, *J*(11b,7) = 11,5, Hb–C(11)); 1,32–1,20 (*d* × *d*, *J*(11a,11b) = 12, *J*(11a,7) = 3, Ha–C(11)); 1,8 und 0,97 (je ein *s*, CH₃-C(3) und CH₃-C(1)). – Entkopplungen (100 MHz): 5,85 → 5,50–5,30 (Veränderung) und 2,60–2,30 (*d* × *d*) und 1,95–1,70 (Veränderung); 5,55 → 2,40–2,20 (Veränderung) und 1,87 (*s*); 5,40 → 2,60–2,30 (*d* × *d*) und 1,95–1,70 (Veränderung). – Zusatz von 85,2 mg Eu(DPM)₃/63 mg 4/0,4 ml CCl₄ (60 MHz): 8,92 (*m*, Ha–C(4)); 8,35 (*m*, H–C(10)); 7,42 (*m*, H–C(6)); 6,75 (*m*, H–C(5)); 6,20–3,30 (restliche Protonen). – MS. (*m/e*): 202 (*M*⁺, 81%), 187 (*M* – 15, 3%), 174 (*M* – 28, 29%), 159 (*M* – 43, 100%), 145 (*M* – 57, 63%), 132 (*M* – 70, 58%), 91 (*M* – 111, 57%).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,06 H 8,99%

1,3,10-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (5). Destillation der Fraktion III im Kugelrohr bei 70°/0,02 Torr ergab 1,17 g (12%) eines farblosen Öls mit campherartigem Geruch, das nach längerem Stehen erstarrte. Eine analytische Probe wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan bei -18° erhalten, Smp. 49-50°. - UV. (Hexan): λ_{\max} : 214 (5440, Sch.), 286 (289), 294 (283), 304 (192, Sch.); λ_{\min} : 266 (190), 290 (260). - IR. (CCl₄): 1720 (C=O). - NMR. (220 MHz, C₆D₆): 6,12-5,97 (*m*, $J(6,5)=10$, $J(6,7)=7,5$, $J(6,5b)=2,5$, H-C(6)); 5,40-5,28 (*m*, $J(5,6)=10$, $J(5,4a)=6,7$, $J(5,7)=2$, H-C(5)); 5,09 (schmales *m*, $J(11,9)=2$, $J(11,CH_3-10)=1,5$, H-C(11)); 2,16-2,00 ($d \times d$, $J(4a,4b)=17,5$, $J(4a,5)=6,7$, Ha-C(4)); 2,07-1,75 (*m*, $J(4b,4a)=17,5$, $J(4b,6)=2,5$, $J(4b,7)=2,5$, H-C(9), Hb-C(4), H-C(7), Ha-C(8)); 1,57 (*d*, $J(CH_3-10,11)=1,5$, CH₃-C(10)); 1,36-1,23 (*m*, Hb-C(8)); 1,29 und 1,06 (je ein *s*, CH₃-C(1) und CH₃-C(3)). - NMR. (100 MHz, CCl₄): 6,28-6,03 (*m*, H-C(6)); 5,57-5,34 (*m*, H-C(5)); 5,34-5,25 (*m*, H-C(11)); 2,48-2,36 (*m*, $J(9,8)=4,5$, $J(9,11)=2$, $J(9,8b)=1,1$, H-C(9)); 2,40-1,90 (*m*, Ha-C(4), Hb-C(4), H-C(7), Ha-C(8)); 1,87 (*d*, $J(CH_3-10,11)=1,5$, CH₃-C(10)); 1,67-1,38 (*m*, $J(8b,8a)=12$, $J(8b,7)=11$, $J(8b,9)=1,1$, $J(8b,6)=0,5$, Hb-C(8)); 1,15 und 1,03 (je ein *s*, CH₃-C(1) und CH₃-C(3)). - Entkopplungen: 6,15 → 5,57-5,34 (Veränderung); 2,40-1,90 (Veränderung); 1,67-1,38 ($d \times d \times d$); 5,45 → 6,28-6,03 ($\ll d \times d \gg$); 2,40-1,90 (Veränderung); 5,30 → 2,48-2,36 (Veränderung); 1,87 (*s*); 2,40 → 5,34-5,25 (*qa*); 1,87 → 5,34-5,25 (*d*); 1,51 → 6,28-6,03 (Veränderung). - Zugabe von 60,4 mg Eu(DPM)₃/63,5 mg 5/0,4 ml CCl₄ (100 MHz): 7,60-7,35 (*m*, H-C(6)); 7,12 (schmales *m*, H-C(11)); 6,55-6,30 (*m*, H-C(5)); 4,93-4,60 ($d \times d$, $J(4a,4b)=17,5$, $J(4a,5)=6,7$, Ha-C(4)); 4,25-3,65 (*m*, H-C(9), H-C(4), CH₃-C(1), CH₃); 3,65-3,40 ($d \times d$, $J(8a,8b)=12$, $J(8a,9)=4,5$, Ha-C(8)); 3,05-2,75 (*m*, Hb-C(8)); 2,70 (*d*, CH₃-C(10)). - Entkopplungen: 7,48 → 6,55-6,30 (Veränderung); 4,25-3,65 (Veränderung); 3,05-2,75 (Veränderung); 6,42 → 4,93-4,60 (*d*); 4,25-3,65 (keine Veränderung). - MS. (*m/e*): 202 (*M*⁺, 35%), 187 (*M*-15, 21%), 174 (*M*-28, 5%), 173 (*M*-29, 6%), 159 (*M*-43, 35%), 145 (*M*-57, 24%), 136 (*M*-66, 40%), 135 (*M*-67, 43%), 91 (*M*-111, 71%), 67 (*M*-135, 100%).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,81 H 9,01%

3. 2,4,6-Trimethyl-6-((2*E*)-penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on (6). - Eine Lösung von 10 g Mesitol (73,5 mmol) in 100 ml trockenem Benzol wurde bei 0° langsam mit 3,55 g einer 50proz. Dispersion von Natriumhydrid in Mineralöl (entsprechend 73,5 mmol Hydrid) versetzt. Nachdem die heftige Reaktion abgeklungen war, gab man 4,0 g (39 mmol) Penta-2,4-dienylchlorid [2] zu und rührte 48 Std. bei 0° in Argonatmosphäre. Danach versetzte man mit 150 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und wusch die Wasserphase mit insgesamt 200 ml Pentan. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschliessend mit 10proz. Natronlauge sowie mit insgesamt 75 ml *Claisen*-Lauge gewaschen, mit Wasser neutral gewaschen und über K₂CO₃ getrocknet. Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt, das im DC. (Laufmittel Pentan/Äther 85:15) neben dem Hauptprodukt (Rf 0,47) zwei Nebenprodukte mit Rf 0,72 und 0,38 erkennen liess, an 250 g mit wässrigem Ammoniak säurefrei gewaschenem und anschliessend getrocknetem Kieselgel chromatographiert (Eluierungsmittel Pentan/Äther 97:3). Die 6 enthaltenden reinen Fraktionen wurden eingedampft und der Rückstand bei 50°/0,001 Torr destilliert; Ausbeute 4,25 g (54%). - UV. (Hexan): λ_{\max} : 225 (26200), 313 (4460); λ_{\min} : 265 (1580). - IR. (Film): 1665 (C=O konj.), 1645 (C=C konj.), 998, 895 (C-CH=CH₂ konj.), 946 (-CH=CH- *trans*). - NMR. (60 MHz, CCl₄): 6,58 (schmales *m*, H-C(3)); 6,50-4,80 (*m*, 5 Vinyl-H der Seitenkette), überlagert durch Signal bei 5,80 (schmales *m*, H-C(5)); 2,80-1,90 (*m*, $J(1',1'')=13$, $J(1',2')=7$, 2 H-C(1'')); 1,88 (*d*, $J=1,5$, CH₃-C(2)); 1,80 (br. *s*, CH₃-C(4)); 1,09 (*s*, CH₃-C(6)). - MS. (*m/e*): 202 (*M*⁺, 17%), 136 (*M*-66, 61%), 135 (*M*-67, 37%), 121 (*M*-81, 37%), 91 (*M*-111, 34%), 67 (*M*-135, 100%).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,90 H 8,85%

4. Thermische Umlagerung von 6. - A. *Präparative Umlagerung*. 2,0 g 6 wurden 48 Std. in 200 ml Benzol in Argonatmosphäre unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an 80 g Kieselgel mit Pentan/Äther 97:3 erhielt man 799 mg 1 (40%), 104 mg 4 (5%), 705 mg 5 (35%). Mesitol entstand zu ca. 4%.

B. *Umlagerung in verschiedenen Lösungsmitteln*. 6 wurde in *N,N*-Diäthylanilin (DÄA, 15fache Verdünnung), Benzol und Octan (je 100fache Verdünnung) in Pyrex-Bombenröhrchen 48 Std. auf 85° erhitzt. Danach wurde jedem Bömbchen eine definierte Menge β -Naphthyl-methyläther als interner Standard beigegeben und die Zusammensetzung der Probe unter Verwendung von Eichkurven gas-chromatographisch ermittelt (Tab. 2).

Tabelle 2. Umlagerungsprodukte der Verbindung 6 bei 85° in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungs- mittel	% 1	% 4	% 5	% Mesitol
DÄA	28,2 ± 1,3	6,4 ± 0,2	34,1 ± 0,8	12,2 ± 1,3
	28,4 ± 0,8	6,9 ± 0,4	34,1 ± 0,2	12,8 ± 1,5
Benzol	43,1 ± 0,6	5,8 ± 0,2	31,1 ± 0,4	4,9 ± 0,3
	43,5 ± 0,1	5,6 ± 0,2	31,8 ± 0,3	4,7 ± 0,1
Octan	46,9 ± 1,0	5,8 ± 0,2	22,7 ± 0,8	4,5 ± 0,1
	46,8 ± 0,6	5,9 ± 0,2	21,0 ± 0,1	4,5 ± 0,1

5. **1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,8}]undeca-5,10-dien-2-on (9)** und **1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-on (8)**. – 305,5 g (2,5 mol) 2,6-Dimethylphenol wurden in 4 l Benzol bei 60–70° mit 48 g (2,0 mol) NaH versetzt und anschliessend 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, worauf die H₂-Entwicklung praktisch aufhörte. Zu dem auf ca. 5° gekühlten Gemisch wurden 322 g (2,0 mol) (E), (Z)-Brom-3-methyl-1,3-pentadien [5] getropft und 18 Std. bei dieser Temperatur weitergekühlt. Danach wurde die benzolische Lösung von 2,6-Dimethyl-(E), (Z)-6-(3-methyl-penta-2,4-dienyl)-cyclohexa-2,4-dien-1-on ((E), (Z)-7) [5] mit 2 l Pentan verdünnt und zur Entfernung der Salze 2mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter Zusatz von 300 g 2,6-Dimethylphenol bei Normaldruck auf ca. 3 l eingengt. Die zurückgebliebene tief gelbgefärbte Lösung wurde anschliessend 6 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei die Lösung allmählich heller wurde. Darauf wurde sie mit Pentan auf ca. 7 l verdünnt, mit Claisen-Lauge von den Phenolen befreit, getrocknet und eingedampft. Man erhielt 320 g Rohprodukt, zur Hauptsache bestehend aus den Titelverbindungen, wenig monomeres, O-alkyliertes Produkt und höher siedenden, dimeren Verbindungen. Das Rohprodukt wurde bei 0,15 Torr destilliert: die zwischen 75 und 90° siedende Hauptfraktion wog 240 g (59,3%) und bestand aus 75% 9 und 25% 8. 9 wurde aus dem Ketongemisch zum grossen Teil bei –30° mit Hexan ausgefällt und aus Hexan umkristallisiert: Smp. 54–55°. Die nach der Fällung von 9 erhaltene Mutterlauge enthielt 8 und 9 im Verhältnis von ca. 3:1. Die Mutterlauge wurde eingengt und das zähe Öl (80 g) an 2,5 kg Kieselgel mit Hexan/Äther 95:5 chromatographiert. Nach Eluierung von 4,5 g nicht-identifizierten, apolaren Nebenprodukten, wurden 45 g 8 und 14,5 g 9 eluiert.

9: UV. (Hexan): λ_{\max} : 210 (3220), 277 (131, Sch.), 284 (173), 293 (188), 302 (119). – IR. (CHCl₃): 1710 (C=O). – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 6,67 (*d* × *d*, *J*(10, 11) = 7,8, *J*(10, 9) = 6,2, H-C(10)); 5,68 (*d* × *d*, *J*(11, 10) = 7,8, *J*(11, 9) = 2, H-C(11)); 5,25–5,10 (*m*, *J*(5, CH₃-6) = 2, H-C(5)); 2,80–2,60 (*m*, *J*(9, 10) = 6,2, *J*(9, 8a) = 4,0, *J*(9, 11) = 2,0, *J*(9, 8b) = 1,5, *J*(9, x) ~ 1,0, H-C(9)); 2,30–1,80 (*m*, Ha-C(4), Hb-C(4), H-C(7), Ha-C(8)); 1,83 (*d*, *J*(CH₃-6, 5) = 2, CH₃-C(6)); 1,72–1,47 (*m*, *J*(8b, 8a) = 12, *J*(8b, 7) = 9, Hb-C(8)); 1,32 und 1,10 (je ein *s*, CH₃-C(1), CH₃-C(3)). – Entkopplungsversuche: 6,67 → 5,68 (*d*); 2,80–2,60 (Verschärfung); 5,68 → 6,67 (*d*); 2,80–2,60 (Veränderung); 6,67–5,68 → 2,80–2,60 (Verschärfung zu *d* × *d* × *d*); 5,25–5,10 → 2,3–1,78 (Veränderung); 2,80–2,60 5,68 (*d*); 6,67 (*d*); 1,62 (*d* × *d*). – MS.: 202 (*M*⁺, 30), 187 (29), 173 (5), 159 (23), 145 (12), 128 (7), 122 (40), 119 (13), 110 (9), 91 (25), 81 (100), 77 (20), 65 (10), 53 (18).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,26 H 8,96%

8: Sdp. 78°/0,03 Torr. – UV. (Hexan): λ_{\max} : 210 (3000), 296 (121), 304 (121), 314 (86, Sch.). – IR. (CHCl₃): 1710. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 6,57 (*d* × *d*, *J*(9, 10) = 8, *J*(9, 8) = 6,5, H-C(9)); 5,99 (*d* × *d*, *J*(10, 9) = 8, *J*(10, 8) = 2, *J*(10, 11a) ~ 0,5, H-C(10)); 5,26–5,03 (*m*, H-C(5)); 2,6 (*d* × *d* × *d*, *J*(8, 9) = 6,5, *J*(8, 7) = 3, *J*(8, 10) = 2, H-C(8)); 2,43–2,17 (*d* × *d* × *d*, *J*(4a, 4b) = 14, *J*(4a, 5) ~ 3, Ha-C(4)); 2,05 (*d* × *t*, *J*(7, 11b) = 11,5, *J*(7, 6) = 3, *J*(7, 11a) = 3, H-C(7)); 1,83–1,63 (*m*, Hb-C(4)); 1,8 (*d* × *d*, *J*(11b, 11a) = *J*(11b, 7) = 11,5, Hb-C(11)); 1,68 (*d*, *J*(CH₃-6, 5) = 2, CH₃-C(6)); 1,32 (*d* × *d*, *J*(11a, 11b) = 12, *J*(11a, 7) = 3, Ha-C(11)); 1,18 und 1,02 (je ein *s*, CH₃-C(1), CH₃-C(3)). – MS.: 202 (*M*⁺, 8), 187 (3), 173 (26), 159 (100), 145 (62), 132 (72), 119 (63), 106 (45), 94 (67), 91 (50), 77 (30), 65 (16), 53 (21).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,05 H 9,02%

6. **2,4,6-Trimethyl-tetracyclo[6.3.2.0^{2,7}.0^{4,9}]trideca-5,10-dien-3-on (11)**. – 3,8 g einer 50proz. Dispersion von NaH in Mineralöl (entsprechend 79,3 mmol NaH) wurden durch Waschen mit Hexan

vom Mineralöl befreit und in 40 ml trockenem Benzol aufgeschlämmt. Man tropfte unter Argon eine Lösung von 10,0 g (73,5 mmol) Mesitol in 100 ml trockenem Benzol zu, rührte 1 Std. bei 50°, kühlte anschliessend auf 2–4° und gab eine Lösung von 7,4 g (42,7 mmol) Cyclohepta-2,4-dienylbromid [6] in 20 ml Benzol zu. Nach Rühren über Nacht bei RT. wurde, wie für **6** beschrieben, aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in 300 ml trockenem Benzol aufgenommen und die Lösung 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt im Kugelrohr bei 90–100°/0,01 Torr destilliert. Man erhielt 5,95 g eines Gemisches, das im DC. (Laufmittel Pentan/Äther 8:2) zwei Flecke mit *R_f* 0,60 und 0,42 erkennen liess. Durch Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Pentan bis Pentan/Äther 94:6 wurde das Hauptprodukt (*R_f* 0,42) in reiner Form gewonnen; Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 90°/0,01 Torr 2,57 g (26%). – UV. (Hexan): λ_{\max} : 210 (4200), 286 (299), 294 (306), 303 (223, Sch.); λ_{\min} : 263 (201), 289 (296). – IR. (Film): 1722 (C=O). – NMR. (100 MHz, CCl₄): 5,90 (*d* × *d*, *J*(10,11)=9, *J*(10,9)=6,5, H-C(10)); 5,61 (*d* × *d* × *d*, *J*(11,10)=9, *J*(11,1)=6,5, *J*(11,9)=1, H-C(11)); 5,26 (schmales *m*, *J*(5,7)=2, *J*(5,CH₃-6)=1,5, H-C(5)); 2,30–1,20 (*m*, 8H); 1,84 (*d*, *J*(CH₃-6,5)=1,5, CH₃-C(6)); 1,11 und 1,07 (je ein *s*, CH₃-C(2) und CH₃-C(4)). – Entkopplungen: 5,26 → 2,25–2,05 (Veränderung); 1,84 (*s*); 2,14 → 5,26 (*qa*); 1,84 → 5,26 (*d*). – Zusatz von 29,3 mg Eu(DPM)₃/50 mg **11**/0,4 ml CCl₄: 6,90 (*d* × *d*, H-C(10)); 6,62 (schmales *m*, H-C(5)); 6,29 (*d* × *d*, H-C(11)); 3,73 (*m*, H-C(1)); 3,60–1,80 (restliche Protonen). – Entkopplung: 3,73 → 6,29 (*d*). – MS. (*m/e*): 228 (*M*⁺, 23%), 136 (*M*–92, 100%).

C₁₆H₂₀O (228,33) Ber. C 84,16 H 8,82% Gef. C 84,14 H 8,69%

7. (2,4,6-Trimethylphenyl)-(pent-4-en-1-yl)-äther (12) und 1,3,9-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]-undec-9-en-2-on (14). – 6,8 g Mesitol (50 mmol) wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 1,2 g (50 mmol) Natriumhydrid versetzt. Nach Reaktion über Nacht bei 50° kühlte man auf RT. ab und gab 10 g (67 mmol) 5-Brom-1-penten zu. Bei RT. trat keine Reaktion ein (DC.), worauf das Gemisch während 24 Std. unter Rückfluss erhitzt wurde. Anschliessend wurde das Gemisch wie üblich aufgearbeitet, d.h. in Hexan aufgenommen, mit *Claisen*-Lauge geschüttelt und die den Neutralteil enthaltende Hexanlösung getrocknet, eingedampft und das zurückbleibende Öl (roh 4,5 g) an 150 g Kieselgel mit Hexan/Äther 97:3 chromatographiert. Zuerst wurden 2,8 g (27%) des (2,4,6-Trimethylphenyl)-(pent-4-en-1-yl)-äthers (**12**) eluiert, danach 0,7 g (6,8%) des tricyclischen Ketons **14**.

12: Sdp. 75–80°/0,01 Torr. – NMR. (CHCl₃): 6,8 (*s*, 2 arom. H); 6,28–5,53 (*m*, H-C(4)); 5,03 und 4,98 (je ein *d* × *m*, 2H-C(5)); 3,72 (*t*, *J*(1,2)=6, 2H-C(1)); 2,2 (*s*, 3 arom. CH₃); 2,4–1,84 (*m*, 2H-C(2) und 2H-C(3)).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,13 H 9,65%

14: Smp. (aus Pentan) 46–47°. – UV. (Hexan): λ_{\max} : 212 (3449), 286 (108), 294 (121), 304 (128), 314 (Schulter, 94). – IR. (CHCl₃): 1710 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 5,57–5,41 (*qa*-artiges *m*, H-C(10)); 2,35–1,25 (*m*, 13H); 1,86 (*d*, *J*(CH₃-9,10)=2, CH₃-C(9)); 1,18 und 0,95 (je ein *s*, CH₃-C(1) bzw. CH₃-C(3)). – MS.: 204 (*M*⁺, 26), 176 (22), 161 (13), 133 (30), 120 (100), 105 (33), 81 (33), 77 (15), 65 (9), 55 (8), 41 (35).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,21 H 9,81%

1,3,9-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-2-on (15). *a*) 100 mg **14** wurden in 5 ml Methanol gelöst und in Gegenwart von 25 mg 5proz. Pd/Kohle hydriert. Nach 2 Std. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen worden; das Gemisch wurde über *Celite* filtriert, eingedampft und bei 80–85°/0,01 Torr im Kugelrohr destilliert; Ausbeute 85 mg **15**. Im GC. erschienen zwei Pike der an C(9) epimeren Verbindungen im Verhältnis von 10:90. – IR. (Film): 1715 (C=O). – NMR. (CDCl₃): keine Vinylprotonen mehr, sonst alle Protonen bei 2,2–0,8 ppm. – MS.: 206 (*M*⁺, 82), 188 (50), 163 (30), 135 (60), 132 (100), 123 (90), 120 (42), 107 (85), 95 (64), 91 (51), 81 (56), 67 (55), 55 (65).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,58 H 10,81%

b) 80 mg **4** wurden in 5 ml Methanol gelöst und in Gegenwart von 15 mg 5proz. Pd/Kohle hydriert. Nach 7 Std. wurden 2 Mol.-Äquiv. Wasserstoff aufgenommen, und es wurde analog zu *a*) aufgearbeitet. Die zwei Hydrierungsprodukte aus **4** und **14** waren sowohl im GC. als auch im IR. völlig identisch.

8. 1,3,10-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-ol (16). – 150 mg **5** wurden in 4 ml Äther gelöst und mit einem Überschuss LiAlH₄ (60 mg) versetzt. Nach 20 Min. Stehen bei RT. versetzte man vorsichtig mit zwei Tropfen Wasser, zwei Tropfen 15proz. Natronlauge und weiteren

vier Tropfen Wasser, filtrierte, wusch den Niederschlag mit etwas Äther nach und trocknete das Filtrat über Na_2SO_4 . Nach dem Eindampfen und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $80^\circ/0,02$ Torr erhielt man 143 mg (94%) eines im DC. und GC. einheitlichen Produktes. – IR. (CCl_4): 3560 (O–H). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 6,36–6,10 (*m*, H–C(6)); 5,82–5,60 (*m*, H–C(5)); 5,60–5,50 (*m*, H–C(11)); 2,82 (br. *s*, H–C(2)); 2,45–1,90 (*m*, 5H); 1,80 (*d*, $J=1,5$, $\text{CH}_3\text{--C}(10)$); 1,78–1,24 (*m*, 2H); 1,10 und 0,90 (je ein *s*, $\text{CH}_3\text{--C}(1)$ bzw. $\text{CH}_3\text{--C}(3)$). – MS. (*m/e*): 204 (M^+ , 15), 137 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,64 H 10,10%

9. 2,4,6-Trimethyl-tetracyclo[6.3.2.0^{3,9}.7.0^{4,9}]trideca-5,10-dien-3-ol (18). – 600 mg **11** (2,64 mmol) wurden in 10 ml Äther gelöst und portionenweise mit insgesamt 100 mg (2,64 mmol) LiAlH_4 versetzt. Nachdem man 45 Min. bei RT. gerührt hatte, zersetzte man durch Zugabe von 0,1 ml Wasser, 0,1 ml 15proz. Natronlauge und 0,3 ml Wasser. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und das Filtrat über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Eindampfen und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $90\text{--}100^\circ/0,02$ Torr erhielt man 570 mg (97%) eines im DC. und GC. einheitlichen farblosen Öls. – IR.: 3560 (O–H). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 6,08–5,80 (*m*, H–C(11) und H–C(10)); 5,54 (schmales *m*, H–C(5)); 2,88 (*d*, $J(3, \text{OH})=12,5$, H–C(3)); 2,20–1,20 (*m*, 12H) überlagert von 2,97 (*d*, $J(\text{OH}, 3)=12,5$, O–H) und 1,76 (*d*, $J(\text{CH}_3\text{--}6, 5)=1,5$, $\text{CH}_3\text{--C}(6)$); 1,08 und 0,98 (je ein *s*, $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ und $\text{CH}_3\text{--C}(4)$). – MS. (*m/e*): 230 (M^+ , 15%), 137 ($M-93$, 100%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ (230,35) Ber. C 83,42 H 9,62% Gef. C 83,70 H 9,73%

10. 1,2,3,6-Tetramethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-3-ol (19). – 2,5 g **9** (12,3 mmol) wurden in Äther mit dem 2fachen Überschuss an Methylolithium (2M Lsg. in Äther) unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 Std. war im GC. kein Edukt mehr feststellbar. Nach der üblichen Aufarbeitung isolierte man 2,4 g (89,5%) des gewünschten Alkohols. Sdp. $90\text{--}95^\circ/0,03$ mm (Kugelrohr). – IR. (Film): 3530 (OH). – NMR. (CDCl_3): 6,42 ($d \times d$, $J(10, 11)=8$, $J(10, 9)=6,5$, H–C(10)); 5,83 ($d \times d$, $J(11, 10)=8$, $J(11, 9)=1,5$, H–C(11)); 5,68–5,38 (*m*, H–C(5)); 3,68 (*qa*, $J(\text{CH}_3\text{--}2, \text{OH})=1,5$; OH); 2,42–1,96 (*m*, 2H–C(4), H–C(9), H–C(7)); 1,88 (*m*, $\text{CH}_3\text{--C}(6)$); 1,8–1,32 (*m*, 2H–C(8)); 1,26 (*s*, $\text{CH}_3\text{--C}(1)$); 1,01 (*d*, $J(\text{CH}_3\text{--}2, \text{OH})=1,5$, $\text{CH}_3\text{--C}(2)$); 0,91 (*s*, $\text{CH}_3\text{--C}(3)$). – Entkoppelungen: 3,68 → 1,01 (*s*); 1,01 → 3,68 (*s*). – Zusatz von D_2O lässt das OH-*qa* verschwinden und das $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ -*d* zu einem *s* zusammenfallen. – MS.: 218 (M^+ , 3), 203 (3), 185 (4), 175 (4), 145 (9), 137 (17), 131 (22), 125 (59), 119 (44), 105 (22), 91 (27), 87 (13), 81 (30), 77 (21), 74 (22), 69 (10), 55 (28), 43 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ (218,34) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,49 H 10,36%

11. 3,11-Epoxy-2,4,6-trimethyl-tetracyclo[6.3.2.0^{3,9}.7.0^{4,9}]tridec-5-en (22). – 70 mg **18** (0,3 mmol) wurden in 3 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit 110 mg (0,35 mmol) Quecksilber-(II)-acetat versetzt. Nach 20 Min. Rühren bei RT. versetzte man mit 100 mg NaBH_4 (0,26 mmol) und ca. 0,5 ml 10proz. Natronlauge. Man liess 30 Min. reagieren, gab 2 ml ges. NaCl -Lösung zu, trennte die organische Phase ab und extrahierte die Wasserphase mit Äther. Die organischen Phasen wurden mit wenig 2N H_2SO_4 gewaschen, mit ges. NaHCO_3 -Lösung neutral gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Eindampfen wurde das Rohprodukt, das im GC. ein Hauptprodukt (98%) sowie zwei Nebenprodukte von je ca. 1% erkennen liess, durch Filtration an 1 g Kieselgel (Eluierungsmittel: Pentan/Äther 90:10) von einer stark polaren Beimengung befreit. Ausbeute nach Eindampfen des Filtrates und Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei $90^\circ/0,02$ Torr: 54 mg (77%) eines farblosen Öles. – IR. (CCl_4): 1050, 1040 (C–O). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 5,26 (schmales *m*, H–C(5)); 3,92 (*m*, H–C(11)); 2,97 (*d*, $J(3, 9)=2$, H–C(3)); 2,24–1,26 (*m*, 13H) einschliesslich 1,80 (*d*, $J(\text{CH}_3\text{--}6, 5)=1,5$, $\text{CH}_3\text{--C}(6)$); 1,19–1,03 (je ein *s*, $\text{CH}_3\text{--C}(2)$ und $\text{CH}_3\text{--C}(4)$). – MS. (*m/e*): 230 (M^+ , 100%), 140 ($M-90$, 98%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}$ (230,35) Ber. C 83,42 H 9,62% Gef. C 83,59 H 9,34%

12. 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-ol (syn 23 und anti 23). – 3 g **8** (14,8 mmol) wurden in 10 ml Benzol gelöst und bei $5\text{--}10^\circ$ tropfenweise mit 3,2 g einer 70proz. benzolischen Lösung von Natrium-dihydro-bis(2-methoxyäthoxy)-aluminat (11 mmol) versetzt. Es wurde 4 Std. auf 30° , 17 Std. auf 60° erwärmt und anschliessend mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit ges. NaCl -Lösung und mit Na_2SO_4 getrocknet, eingeeengt und im Kugelrohr bei $75\text{--}80^\circ/0,01$ Torr destilliert; Ausbeute: 2,3 g (76,5%). Im GC. (XE-60-Kolonnen) erschienen zwei Pike im Verhältnis 42,5 (kleinere Retentionszeit): 57,5. Auch in der DC. (Kieselgel, Hexan/Essigester 7:3) wurden die an C(2) epimeren Alkohole aufgetrennt. Zur präp. Trennung wurden 1,8 g des Gemisches an 60 g Kieselgel mit Hexan/Essigester 8:2 chromatographiert. Die rascher

wandernde Verbindung, die im GC. die kleinere Retentionszeit aufweist, stellte *syn*-**23** dar und wurde zu 0,5 g erhalten. Der langsamer wandernde Stoff fiel zu 0,4 g an und repräsentierte *anti*-**23**; daneben erhielt man noch 0,8 g einer Mischfraktion.

Syn-23: Sdp. 75–80°/0,01 Torr (Kugelrohr). – IR. (Film): 3560 und 3480 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,22 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8,1, *J*(9,8)=6,3, H–C(9)); 5,95 (*d* × *d*, *J*(10,9)=8,1, *J*(10,8)=1,5, H–C(10)); 5,38–5,27 (*m*, H–C(5)); 2,98 (*d* mit Feinstruktur, *J*(2,OH)=10, H–C(2)); 2,5–0,95 (*m*, 16H); 1,6₃ (br. s, CH₃–C(6)); 1,15 und 0,95 (je ein *s*, CH₃–C(1) bzw. CH₃–C(3)). – Bei Zusatz von Eu(DPM)₃ wird die CH₃–C(1)-Gruppe nach 4,1 ppm verschoben, während die CH₃–C(6)-Gruppe nach 2,55 ppm und die CH₃–C(3)-Gruppe nach 2,2 ppm verschoben wird. – MS.: (*M*⁺, 3), 186 (10), 171 (26), 159 (13), 145 (25), 131 (41), 119 (44), 111 (36), 107 (55), 91 (58), 80 (100), 77 (45), 65 (20), 53 (30), 41 (66).

C₁₄H₂₀O (204,31) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,45 H 9,97%

anti-23: Smp. 45–46° (Pentan). IR. (Film): 3635 und 3610 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,3 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=6,5, H–C(9)); 5,92 (*d* × *d*, *J*(10,9)=8, *J*(10,8) ~ 2, H–C(10)); 5,4–5,11 (*m*, H–C(5)); 3,24 (br. s, H–C(2)); 2,19–1,93 (*m*, 2H–C(4), H–C(8)); 1,78 (*d* × *t*-artiges *m*, *J*(7,11b)=11,5, *J*(7,11a)=2,5, *J*(7,8)=2,5, H–C(7)); 1,7–1,62 (*m*, CH₃–C(6)); 1,45 (*t*=*d* × *d*, *J*(11a,11b)=11,5, *J*(11a,7)=11,5, Ha–C(11)); 1,3–1,18 (br. s, OH); 1,13 und 0,88 (je ein *s*, CH₃–C(1) bzw. CH₃–C(3)); 0,96 (*d* × *d*, *J*(11a,11b)=11,5, *J*(11a,7)=2,5, Hb–C(11)). – Bei Zusatz von Eu(DPM)₃ werden die Signale der zwei tert. CH₃-Gruppen gleich stark verschoben, nämlich nach 2,58 bzw. 2,47 ppm; bei gleicher Eu(DPM)₃-Konzentration bleibt das *m* der CH₃–C(6)-Gruppe praktisch unverändert im Bereich von 1,9–1,7 ppm. – MS.: 204 (*M*⁺, 13), 189 (5), 186 (35), 173 (4), 161 (12), 157 (12), 145 (43), 131 (85), 119 (67), 115 (25), 111 (40), 105 (57), 91 (89), 80 (63), 77 (79), 65 (31), 55 (43), 41 (100).

C₁₄H₂₂O (204,31) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,05 H 10,16%

13. 1,3,6-Trimethyl-2-vinyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-ol (*syn*-24** und *anti*-**24**)**. – 3 g des tricyclischen Ketones **8** (14 mmol) wurden in 15 ml Äther gelöst und tropfenweise mit 10 ml einer ca. 6,8proz. THF-Lösung von Vinylolithium (ca. 20 mmol Vinylolithium) umgesetzt. Nach Abklingen der leicht exothermen Reaktion (ca. 20 Min.) wurde noch 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 2,6 g (76%) eines (85:15)-Gemisches von *syn*-**24** und *anti*-**24** erhalten, das bei 110–115°/0,015 Torr (Kugelrohr) destilliert wurde. – IR. (CHCl₃): 3530 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,28 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=6, H–C(9)); 5,99 (*d* × *d*, *J*(10,9)=8, *J*(10,8)=2, H–C(10)); 5,46 (*d* × *d* × *d*, *J*(1',2'-*trans*)=13, *J*(1',2'-*cis*)=9,5, *J*(1',OH) ~ 1,5, H–C(1')); 5,48–5,37 (*m*, z. T. unter H–C(1'), H–C(5)); 5,23 (*d* × *d*, *J*(2',1')=13, *J*(2'*gem*)=3,5, H–C(2'-*trans*)); 5,0 (*d* × *d*, *J*(2'-*cis*)=8, *J*(2'*gem*)=3,5, H–C(2'-*cis*)); 2,5–2,16 (*m*, H–C(8), Ha–C(4), OH, *J*(OH,1') ~ 1,5, 3H); 2,12–1,5 (*m*, H–C(7), CH₃–C(6), 4H); 1,45–1,2 (*m*, 2H–C(11), Hb–C(4), 3H); 1,01 und 0,92 (je ein *s*, CH₃–C(1) und CH₃–C(3) des *anti*-**24** je ~ 0,5H); 0,97 und 0,84 (je ein *s*, CH₃–C(1) bzw. CH₃–C(3) des *syn*-**24** je 2,5H). Die NMR.-Daten beziehen sich, bis auf die der tert. CH₃-Gruppen, nur auf *syn*-**24**; die Signale des *anti*-**24** sind nur undeutlich zu erkennen. – MS.: 230 (*M*⁺, 21), 215 (13), 197 (14), 175 (35), 145 (82), 137 (65), 131 (100), 119 (85), 105 (56), 91 (73), 77 (43), 69 (29), 55 (70).

C₁₆H₂₂O (230,35) Ber. C 83,43 H 9,63% Gef. C 83,59 H 9,91%

14. 1,2,3,6-Tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-ol (25**)**. – 26 g (0,128 mol) des tricyclischen Ketones **8** wurden in 150 ml Äther gelöst und tropfenweise bei 20° mit 70 ml einer 2M ätherischen Methylolithiumlösung (0,14 mol) versetzt. Nach Ablauf der exothermen Reaktion wurde 2 Std. weitergerührt, anschließend vorsichtig mit Wasser versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Es wurden 28 g (96%) des bei 100°/0,01 Torr siedenden **25** erhalten. Im GC. (XE-60) erschienen zwei Pike im Verhältnis von 95:5, die dem *syn*- bzw. *anti*-konfigurierten **25** zugeordnet werden. – IR. (CHCl₃): 3530 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,22 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=6, H–C(9)); 5,93 (*d* × *d*, *J*(10,9)=8, *J*(10,8)=2, H–C(10)); 5,49–5,35 (*m*, H–C(5)); 2,39 (*d* × *m*, *J*(4a,4b) ~ 18, Ha–C(4)); 2,25–2,10 (*m*, *J*(8,9)=6, *J*(8,10)=2, 2H, OH und H–C(8)); 2,19 (*qa*, *J*(OH,CH₃-2) ~ 1,2, OH); 2,19–1,52 (*m*, CH₃–C(6), H–C(7) und Hb–C(4), 5H); 1,42–1,1 (*m*, 2H–C(11)); 1,08 und 0,91 (je ein *s*, CH₃–C(1) bzw. CH₃–C(3)); 0,96 (*d*, *J*(CH₃-2,OH) ~ 1,2, CH₃–C(2)). – Zusatz von D₂O lässt CH₃–C(2) als *s* erscheinen. – Im 220-MHz-Spektrum (C₆D₆) erscheinen alle Protonen getrennt. Insbesondere erkennt man H–C(7) als ein *d* × *t* = *d* × *d* × *d*, *J*(7,11b)=11, *J*(7,11a)=*J*(7,8)=3 und die C(11)-Methylengruppe mit *J*(11a,11b)=13, *J*(11a,7)=11 und *J*(11b,7)=3. – Entkoppelungsversuche:

5,49–5,35 → 2,39 ($d \times qa$, $J(4a, CH_3-6) \sim 1$); 1,62–1,52 (br. s); 2,19 → 0,96 (s). – MS.: 218 (M^+ , 13), 200 (20), 175 (46), 146 (22), 131 (60), 125 (95), 119 (100), 107 (40), 94 (55), 91 (30), 77 (20), 72 (15).

$C_{15}H_{22}O$ (218,34) Ber. C 82,52 H 10,16% Gef. C 82,23 H 10,36%

2,5-Epoxy-1,2,3,6-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-9-en (*syn*-, *anti*-**26**). 13 g (59,5 mmol) des tricyclischen Alkohols **25** wurden in 300 ml trockenem THF gelöst und zur Lösung 21 g (66 mmol) $Hg(OAc)_2$ zugegeben. Es wurde 50 Std. bei RT. und 40 Std. bei 40° gerührt, wonach der Alkohol zu 40% zu zwei neuen Verbindungen umgesetzt worden war. Nicht umgesetztes $Hg(OAc)_2$ wurde abfiltriert, das Filtrat auf ca. 100 ml eingengt, mit Äther auf 150 ml verdünnt und mit 1 N NaOH-Lösung und portionsweise mit 10 g $NaBH_4$ versetzt. Vom metallischen Quecksilber wurde, soweit wie möglich, abdekantiert, die organische Phase getrocknet und eingedampft; es resultierten 11,8 g Material. Das Gemisch, bestehend aus dem Edukt und den zwei neuen, weniger polaren Verbindungen im Verhältnis von ca. 60:25:15, wurde durch präp. GC. aufgetrennt.

Das Hauptprodukt der Reaktion (25%) war *syn*-**26**, und wurde an eine Apiezon-Kolonnen zuerst eluiert. – IR. (Film): Keine Carbonyl-, keine OH-Bande. – NMR. ($CDCl_3$): 6,1 ($d \times d$, $J(9,10) = 8$, $J(9,8) = 6$, H-C(9)); 5,97 ($d \times d$, $J(10,9) = 8$, $J(10,8) = 2$, H-C(10)); 3,86 (br. d , $J(5,4a) = 6$, $J(5,6) \sim 1$, H-C(5)); 2,41–2,25 (m , H-C(8)); 2,02 (br. d , $J(11a, 11b) = 12$, Ha-C(11)); 1,92 ($d \times d$, $J(4a, 4b) = 11,5$, $J(4a, 5) = 6$, Ha-C(4)); 1,56 (d , $J(4a, 4b) = 11,5$, Hb-C(4)); 1,9–1,6 (m , H-C(7) und H-C(6)); 1,12, 0,94 und 0,91 (je ein s , $CH_3-C(1)$, $CH_3-C(2)$, $CH_3-C(3)$); 1,04 (d , $J(CH_3-6, 6) = 7$, $CH_3-C(6)$); 0,78 ($d \times d$, $J(11a, 11b) = 12$, $J(11a, 7) = 11$, Hb-C(11)).

$C_{15}H_{22}O$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,33 H 10,25%

Anti-**26** besitzt die zweit-kleinste Retentionszeit und zeitigte folgende Daten: IR. (Film): Keine OH-, keine Carbonyl-Bande. – NMR. ($CDCl_3$): 6,08 ($d \times d$, $J(9,10) = 8$, $J(9,8) = 6$, H-C(9)); 5,98 ($d \times d$, $J(10,9) = 8$, $J(10,8) = 2$, H-C(10)); 4,12–3,97 (*t*-artiges m , $J(5,4a) = 6$, $J(5,6) \sim 5$, H-C(5)); 2,54–2,37 (m , H-C(8)); 2,37–2,1 (m , H-C(6)); 1,88 (d , $J(4b, 4a) = 12$, Hb-C(4)); 1,8 (d , $J(11a, 11b) = 11,5$, Ha-C(11)); 1,63 ($d \times d$, $J(4a, 4b) = 12$, $J(4a, 5) = 6$, Ha-C(4)); 1,7–1,45 (m , H-C(7)); 1,16 ($d \times d$, $J(11b, 11a) = J(11b, 7) = 11,5$, Hb-C(11)); 1,12, 0,96 und 0,89 (je ein s , $CH_3-C(1)$, $CH_3-C(2)$ und $CH_3-C(3)$); 0,94 (d , $J(CH_3-6, 6) = 7$, $CH_3-C(6)$).

$C_{15}H_{22}O$ (218,33) Ber. C 82,51 H 10,16% Gef. C 82,41 H 10,32%

15. 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undecan-2-on (**27**). – 1,6 g des tricyclischen Ketones **8** wurden in 25 ml Methanol in Gegenwart von 100 mg 5proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 2 Mol.-Äquiv. Wasserstoff (ca. 1 Std.) wurde vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Nach Destillation bei 70–75°/0,05 Torr wurden 1,36 g (83,4%) erhalten. Das Destillat stellte ein Gemisch der an C(6) epimeren Verbindungen im Verhältnis von 80% *syn*-**27** und 20% *anti*-**27** dar, die nicht aufgetrennt wurden. – IR.: 1713 (C=O). – NMR. ($CDCl_3$): sehr wenig informativ, da alle Protonen zwischen 2,1–0,75 absorbieren; 0,82 (d , $J(CH_3-6, 6) = 7$, $CH_3-C(6)$ von *syn*-**27**); 1,05 (d , z. T. verdeckt durch $CH_3-C(1)$ bzw. $CH_3-C(3)$ von *syn*-**27**, $J(CH_3-6, 6) = 7$, $CH_3-C(6)$ von *anti*-**27**). – MS.: 206 (M^+ , 80), 191 (2), 188 (15), 173 (22), 163 (40), 149 (9), 135 (38), 132 (68), 122 (100), 119 (60), 107 (69), 93 (85), 81 (71), 67 (47), 55 (83).

$C_{14}H_{20}O$ (206,33) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,32 H 10,89%

16. 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undec-5-en-2-on (**28**). – 1,0 g 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (**9**) wurde in 17 ml Methanol in Gegenwart von 0,15 g 5proz. Pd/C hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol.-Äquiv. H_2 wurde wie üblich aufgearbeitet. Im GC. erschien ein Pik. Destillation bei 100–105°/0,1 mm ergab ein Destillat, das über Nacht erstarrte. Es wurde aus Pentan umkristallisiert; Smp. 42,5–44°. – IR. (Film): 1720 (C=O). – NMR. ($CDCl_3$): 5,3–5,06 (m , H-C(5)); 2,31–1,48 (m , 13 H); 1,07 und 0,98 (je ein s , $CH_3-C(1)$ bzw. $CH_3-C(31)$). – MS.: 204 (M^+ , 69), 189 (41), 149 (53), 136 (20), 135 (20), 133 (20), 122 (47), 119 (60), 111 (45), 105 (55), 91 (65), 77 (54), 67 (26), 65 (25), 53 (47), 41 (100).

$C_{14}H_{20}O$ (204,31) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,21 H 9,95%

17. 5,6-Epoxy-1,3,6-trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undec-10-en-7-on (**30**). – 20,2 g 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (1,1 mol) (**9**) wurden in 200 ml Methylchlorid gelöst und bei 0° portionsweise mit 22,5 g *m*-Chlorperbenzoesäure (80proz., d. h. 0,104 mol) versetzt. Das Gemisch wurde 1/2 Std. bei 0° und 1 Std. bei RT. gerührt und über Nacht bei 0° stehengelassen. Nach

der üblichen Aufarbeitung wurde das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Hexan/Äther 8:2 chromatographiert. Es wurden in nachstehender Reihenfolge eluiert: 2 g (10%) Edukt, 13,9 g (63,8%) Epoxid **30**, 1,9 g (7,2%) Mischfraktionen und 3,4 g (15,5%) Diketon **31**.

Das Epoxid **30** hat einen Smp. (Pentan) von 71–72°. – IR. (CCl₄): 1725 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 6,62 (*d* × *d*, *J*(10,11)=8, *J*(10,9)=6,5, H–C(10)); 5,48 (*d* × *d*, *J*(11,10)=8, *J*(11,9)=2, H–C(11)); 2,83 (*d* × *d* × *d*, *J*(5,4a)=6,5, *J*(5,4b)=3, *J*(5,7)=1, H–C(5)); 2,62–1,15 (*m* von 12H); 1,48 und 1,41 (2 × *s*, 2 × CH₃); 1,06 (*s*, CH₃–). – MS.: 218 (*M*⁺, 20), 203 (4), 190 (7), 175 (10), 157 (12), 147 (30), 132 (32), 119 (78), 105 (72), 97 (100), 91 (79), 77 (60), 65 (26), 53 (38), 43 (92).

C₁₄H₁₈O (218,29) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,74 H 8,26%

1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undec-10-en-2,5-dion (31). 1 g des Epoxids **30** (4,57 mmol) wurde in 10 ml Benzol gelöst und bei 70° mit 100–200 mg frisch geschmolzenem ZnBr₂ auf einmal versetzt. Es wurde 2,5 Std. unter Rückfluss erhitzt und anschliessend mit Wasser und Äther aufgearbeitet. Das halbkristalline Rohprodukt (1 g) wurde bei 80–90°/0,05 Torr sublimiert. Ausbeute 720 mg (72%); Smp. (Pentan) 93–95°. – IR. (CCl₄): 1728 und 1705 (zwei C=O). – NMR. (CDCl₃): 6,66 (*d* × *d*, *J*(10,11)=8, *J*(10,9)=6, H–C(10)); 5,7 (*d* × *d*, *J*(11,10)=8, *J*(11,9)=2, H–C(11)); 2,83–2,68 (*m* ~ *d* × *d* × *d*, *J*(9,10)=6, *J*(9,11)=2, *J*(9,8a)=4, *J*(9,8b) < 0,5, H–C(9)); 2,6 und 2,42 (*AB-qa*, *J*(4a,4b)=18, 2H–C(4)); 2,38 (*d* × *qa*, *J*(6,CH₃)=7, *J*(6,7)=1, H–C(6)); 1,78–1,52 (*m*, H–C(7), Ha–C(8), Hb–C(8)); 1,37 und 1,12 (je ein *s*, CH₃–C(1) bzw. CH₃–C(3)); 1,17 (*d*, *J*(CH₃-6,6)=7, CH₃–C(6)). – MS.: 218 (*M*⁺, 1), 175 (1), 163 (1), 134 (11), 126 (100), 111 (46), 105 (12), 93 (44), 91 (80), 77 (52), 69 (13), 65 (20), 56 (39), 51 (20).

C₁₄H₁₈O₂ (218,29) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,85 H 8,46%

18. 5,6-Epoxy-1,3,6-trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-9-en-2-on (32). – 3,03 g (15 mmol) des tricyclischen Ketons **8** wurden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und bei 0° portionenweise mit 3,5 g ca. 80proz. *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war (ca. 30 Min.), goss man auf Eiswasser und schüttelte mit 1N NaOH, Wasser und ges. NaCl-Lösung aus. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene helle Öl wurde bei 85°/0,008 Torr im Kugelrohr destilliert. Smp. (Pentan) 38–39°. Die Ausbeute betrug 2,6 g (80,6%). Im GC. ist die Verbindung einheitlich (XE-60, Apiezon). – IR. (Film): 1720 (C=O). – NMR. (C₆D₆): 6,06 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=6, H–C(9)); 5,63 (*d* × *d* × *d*, *J*(10,9)=8, *J*(10,8)=1,8, *J*(10,11a)=0,8, H–C(10)); 2,78 (*d* × *d* × *d*, *J*(8,9)=6, *J*(8,10)=1,8, *J*(8,7)=3, H–C(8)); 2,48 (*d*, *J*(5,4a)=4,5, H–C(5)); 2,3 (*d* × *d*, *J*(4a,4b)=15,6, *J*(4a,5)=4,5, Ha–C(4)); 1,85 (*d* × *d* × *d*, *J*(7,11b)=11, *J*(7,11a)=4,5, *J*(7,8)=3, H–C(7)); 1,7 (*d*, *J*(4a,4b)=15,6, Hb–C(4)); 1,32 (*d* × *d*, *J*(11a,11b)=13, *J*(11b,7)=11, Hb–C(11)); 0,97 (*d* × *d* × *d*, *J*(11a,11b)=13, *J*(11a,7)=4,5, *J*(11a,10)=0,8, Ha–C(11)); 1,14, 1,02, 0,84 (je ein *s*, CH₃–C(1), CH₃–C(3), (H₂-3(6)). – MS.: 218 (*M*⁺, 29), 172 (12), 157 (75), 148 (25), 132 (42), 119 (100), 105 (65), 91 (42), 77 (35), 71 (19).

C₁₄H₁₈O₂ (218,30) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,74 H 8,35%

1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-9-en-2,5-dion (33) und 5-Formyl-1,3,5-trimethyl-tricyclo[4.3.1.0^{3,7}]dec-7-en-2-on (34). 1 g des Epoxids **32** wurde in 10 ml Benzol gelöst und auf 80° erhitzt. Bei dieser Temperatur versetzte man das Gemisch auf einmal mit 1 g geschmolzenem ZnBr₂. Nach 2 Std. weiterem Erhitzen konnten im GC. neben zwei neuen Verbindungen, die im Verhältnis von 93:7 entstanden waren, nur noch ca. 3% des Eduktes nachgewiesen werden. Das Gemisch wurde mit Wasser und Äther aufgearbeitet und das isolierte, helle Öl bei 100–105°/0,03 Torr im Kugelrohr destilliert. Die Ausbeute betrug 700 mg (70%). Das Gemisch wurde an 30 g Kieselgel mit Hexan/Essigester 8:2 chromatographiert. Dabei wurden zuerst 38 mg des Nebenproduktes **34** und danach 610 mg des Hauptproduktes **33** eluiert.

34: Sdp. 95–100°/0,02 Torr. – IR. (CCl₄): 1725 (C=O). – NMR. (CDCl₃): 9,57 (*s*, CHO); 6,23 (*d* × *d*, *J*(8,9)=8, *J*(8,7)=6, H–C(8)); 6,05 (*d* × *d* × *d*, *J*(9,8)=8, *J*(9,7)=2, *J*(9,10a) ~ 0,5, H–C(9)); 3,18–3,03 (*m*, *J*(7,8)=8, *J*(7,9)=2, *J*(7,6) ~ 4,5, H–C(7)); 2,47 (*d*, *J*(4a,4b)=14, H–C(4)); 2,34–2,12 (*m*, *J*(6,10b)=10, *J*(6,7)=4,5, *J*(6,10a) ~ 2, H–C(6)); 1,48 (Teil des *ABM*-Systems von 2H an C(10), *d* × *d*, *J*(10a,10b)=14, *J*(10b,6)=10, Hb–C(10)); 1,35–1,07 (*m*, 3 × CH₃-Gruppen, Ha–C(10), H–C(4), 11H); 1,33, 1,19, 1,13 (je ein *s*, CH₃–C(1), CH₃–C(3), CH₃–C(5)). – MS.: 218 (*M*⁺, 10), 187 (5), 148 (7), 132 (23), 119 (100), 105 (26), 93 (25), 77 (15).

C₁₄H₁₈O₂ (218,30) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,03 H 8,31%

33: Sdp. 105–110°/0,03 Torr. – IR. (Film): 1720 (br., C=O). – NMR. (CDCl₃): 6,52 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=6,5, H–C(9)); 5,93 (*d* × *d* × *d*, *J*(10,9)=8, *J*(10,8)=1,5, *J*(10,11a) ~ 0,8, H–C(10)); 3,12 (*d* × *d* × *d*, *J*(8,9)=6,5, *J*(8,10)=1,5, *J*(8,7) ~ 3, H–C(8)); 3,23–2,3 (*m*, 3H, br. *s*, 2H–C(4) und *m* von H–C(6)); 2,3–2,03 (*d* × *d* × *d* × *d*, *J*(7,11b)=11,4, *J*(7,11a) ~ 4, *J*(7,8)=*J*(7,6) ~ 2,5, H–C(7)); 1,86 (*d* × *d*, *J*(11a,11b)=13,2, *J*(11b,7)=11,4, Hb–C(11)); 1,28 (*d*, *J*(CH₃-6,6)=7,5, CH₃-C(6)); 1,17, 1,1 (je ein *s*, CH₃-C(1), CH₃-C(3)), 1,05 (halb durch CH₃-Gruppe verdecktes *d* × *d* × *d*, *J*(11a,11b)=13,2, *J*(11a,7)=4, *J*(11a,10) ~ 0,8, Ha–C(11)). – MS.: 218 (*M*⁺, 10), 190 (4), 126 (41), 119 (100), 111 (15), 105 (12), 93 (58), 77 (15).

C₁₄H₁₈O₂ (218,30) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,79 H 8,32%

19. **2,5-Epoxy-1,3,6-trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undec-10-en-6-ol (35)**. – 2 g (9,2 mmol) des Epoxyketones **30** wurden in 20 ml Benzol gelöst und tropfenweise mit 2,7 g einer ca. 70proz., benzolischen Lösung von Natrium-dihydro-bis(methoxyäthoxy)-aluminat (ca. 9 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 2 Std. bei 30–40° gerührt, worauf kein Edukt mehr im DC. festgestellt werden konnte. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 1,9 g (93%) der gas-chromatographisch einheitlichen Titelverbindung isoliert. Smp. (Hexan) 94–95°. – IR. (CHCl₃): 3600, 3440 (OH). – NMR. (C₆D₆): 6,33 (*d* × *d*, *J*(10,11)=8, *J*(10,9)=6,4, H–C(10)); 5,5 (*d* × *d*, *J*(11,10)=8, *J*(11,9)=1,5, H–C(11)); 3,69 (*d* × *d*, *J*(5,4a)=6,5, *J*(5,7)=1,8, H–C(5)); 3,18 (*d*, *J*(2,7)=2, H–C(2)); 2,7 (*d* × *d*, *J*(8a,8b)=12,5, *J*(8b,9)=5, Ha–C(8)); 2,3 (*d*, *J*(4a,4b)=13, Hb–C(4)); 2,16–1,98 (*t*-artiges *m*, *J*(9,10)=6,4, *J*(9,11)=1,5, *J*(9,8a)=5, *J*(9,8b) ~ 0,5, H–C(9)); 1,44 (*d* × *d*, z.T. unter CH₃-Gruppe, *J*(4a,4b)=13, *J*(4a,5)=6,5, Ha–C(4)); 1,39 (*s*, CH₃-C(6)); 1,34 (*s*, CH₃-C(1)); 1,28 (*d* × *t*, *J*(7,8b)=13, *J*(7,8a)=2, *J*(7,5)=1,8, H–C(7)); 1,04 (*d* × *d* × *d*, *J*(8b,8a)=12,5, *J*(8b,7)=13, *J*(8b,9) ~ 0,5, Hb–C(8)); 1,03 (*s*, CH₃-C(3)); 0,9 (br. *s*, OH). – Entkopplungsversuche: 2,16–1,98 → 6,33 (*d*), 5,5 (*d*), 2,7 (*d*), 1,28 → 3,69 (*d*), 3,18 (*d*). – In (CD₃)₂SO erscheint das OH als ein *s* bei 4,5 ppm. In CDCl₃ wurden mit zwei Konzentrationen von Eu(DPM)₃ die chemischen Verschiebungen der Methylsignale gemessen. Am stärksten wird die CH₃-C(6)-Gruppe nach tieferem Feld verschoben (1,54 → 1,92 → 2,5), verglichen mit z. B. CH₃-C(3) (1,06 → 1,17 → 1,28). – MS.: 220 (*M*⁺, 7), 127 (40), 105 (8), 94 (90), 91 (20), 83 (100), 77 (15), 71 (10), 55 (8), 43 (32).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,57 H 9,32%

20. **2,5-Epoxy-1,2,3,6-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-9-en-6-ol (36) und 5,6-Epoxy-1,2,3,6-tetramethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-9-en-2-ol (37)**. – 218 mg (1 mmol) des tricyclischen Epoxyketones **32** wurden in 5 ml abs. Äther gelöst und mit 1 ml einer ca. 2*M*-Lösung von Methylolithium versetzt. Nach 1 Std. bei RT. konnte im DC. vollständiger Umsatz festgestellt werden. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 200 mg eines Öles isoliert, das aus zwei Produkten im Verhältnis von 70:30 bestand (GC., DC.). Nach chromatographischer Auftrennung auf Kieselgel (Hexan/Essigester 7:3) wurden die einzelnen Produkte rein isoliert. Das Hauptprodukt **36** hat den grösseren R_f-Wert im DC. (Kieselgel) und den grösseren R_t-Wert im GC. (Apiezon).

37: Smp. (Hexan) 99–101°. – IR. (CHCl₃): 3590 und 3460 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,38 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=7, H–C(9)); 5,93 (*d* × *d*, *J*(10,8)=8, *J*(10,9)=2, H–C(10)); 2,94 (*d*, *J*(5,4a)=4,5, H–C(5)); 2,32 (*d* × *d*, *J*(4a,4b)=16, *J*(4a,5)=4,5, Ha–C(4)); 1,63 (*d*, *J*(4b,4a)=16, Hb–C(4)); 2,45–2,32 (*m*, z.T. unter Ha–C(4), H–C(8)); 2,02–1,68 (*m*, H–C(7)); 1,5–1,2 (*m* unter CH₃-Gruppe, 2H–C(11)); 1,35, 1,2, 1,18 und 0,84 (je ein *s*, CH₃-C(1), CH₃-C(2), CH₃-C(3) bzw. CH₃-C(6)). – In (CD₃)₂SO erscheint das scharfe *s* der Hydroxylgruppe bei 3,5, während es in CDCl₃ nicht gut sichtbar ist. – MS.: 234 (*M*⁺, 1), 191 (3), 173 (10), 159 (4), 145 (23), 141 (20), 119 (16), 105 (17), 93 (22), 85 (25), 77 (18), 43 (100).

C₁₅H₂₂O₂ (234,33) Ber. C 76,88 H 9,46% Gef. C 76,95 H 9,61%

36: Smp. (Hexan) 103–104°. – IR. (CHCl₃): 3600 und 3420 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,12 (*d* × *d*, *J*(9,10)=8, *J*(9,8)=6, H–C(9)); 6,05 (*d* × *d*, *J*(10,9)=8, *J*(10,8)=2, H–C(10)); 3,82 (*d* × *d*, *J*(5,4a)=5,5, *J*(5,7)=1,5, H–C(5)); 2,77–2,58 (*m*, H–C(8)); 2,38 (*d*, *J*(4b,4a)=11,5, Hb–C(4)); 1,87 (*d*, *J*(11a,11b)=11,5, Ha–C(11)); 1,68 (*d* × *d*, *J*(4a,4b)=11,5, *J*(4a,5)=5,5, Ha–C(4)); ca. 1,65–1,35 (*m*, H–C(7)); 1,1–0,9 (*m*, Hb–C(11)); 1,43 (*s*, CH₃-C(6)); 1,13, 1,0 und 0,93 (je ein *s*, CH₃-C(1), CH₃-C(2), CH₃-C(3)); 1,5–2,0 (br. *s*, OH). – Entkoppelungen: 1,65–1,35 → 3,82 (*d*), 3,82 → 1,68 (*d*). – MS.: 234 (*M*⁺, 4), 141 (38), 97 (100), 43 (66).

C₁₅H₂₂O₂ (234,33) Ber. C 76,88 H 9,46% Gef. C 76,59 H 9,27%.

21. 2,6-Dimethyl-4-(3'-methyl-penta-1',4'-dien-3'-yl)-phenol (46). – Dieses Phenol kann in wechselnden Ausbeuten (3–5%) isoliert werden, wenn man nach erfolgter Herstellung der tricyclischen Ketone **8** und **9** die *Claisen*-Laugenauszüge ansäuert, die Phenole ausschüttelt und destilliert; Sdp. 103–110°/0,1 Torr. Umkristallisiert aus Pentan zeigte es den Smp. 57–58°. – IR. (Nujol): 3400 (OH). – NMR. (CDCl₃): 6,9 (s, 2 arom. H); 6,07 (*d* × *d*, *J* = 18, *J* = 9, 2 nicht endständige Vinyl-H); 5,1 (*d* × *d*, *J* = 9, *J* = 2, 2 cisoido Vinyl-H); 5,04 (*d* × *d*, *J* = 18, *J* = 2, 2 transoido Vinyl-H); 4,59 (s, OH); 2,18 (s, 2 arom. CH₃-Gruppen); 1,45 (s, CH₃-C(3')). – MS. 202 (*M*⁺, 55), 187 (100), 175 (40), 172 (45), 159 (27), 145 (25), 122 (27), 115 (25), 91 (30), 80 (20), 77 (23), 65 (15), 53 (18), 51 (18), 43 (11).

C₁₄H₁₈O (202,30) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,89 H 9,18%

22. Erhitzung von 6 in Gegenwart von 3,5-Dideuteriomesitol. – 7 g Mesitol wurden in 20 ml trockenem Äther gelöst und durch mehrmaliges Schütteln mit wenigen ml Deuteriumoxid O-deutert. Der Äther wurde abgezogen und das O-deuterte Mesitol zusammen mit 70 ml Deuteriumoxid (99,5proz.) und 5 ml 6*N* Deuteriumchlorid in einem Pyrex-Bombenrohr 28 Std. auf 147° erhitzt. Das deuterte Mesitol wurde mit Äther extrahiert und durch mehrmaliges Schütteln mit Wasser O–D gegen O–H ausgetauscht. Man trocknete über Na₂SO₄ und verdampfte den Äther i. V. Der Rückstand wurde bei 100°/0,05 Torr sublimiert. Im NMR.-Spektrum (60 MHz) fand man 0,013 H an C(3,5); dies entspricht 1,99 D/Molekel. Die Verbrennungsanalyse lieferte 1,99 D/Molekel.

Genau abgewogene Mengen **6** (je ca. 250 mg) wurden in der vierfachen Menge Pentan (1 ml) mit 0,56 bzw. 1,98 Mol.-Äquiv. 3,5-Dideuteriomesitol 48 Std. auf 85° erhitzt. Danach wurde in Pentan aufgenommen, auf 500 ml aufgefüllt und je zwei Proben zu 5 ml zur Bestimmung der Produktverteilung mittels GC. entnommen. Hierauf wurde das Mesitol durch *Claisen*-Lauge entfernt, die Ätherphase neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Einengen wurde der Rückstand an ca. 10 g Kieselgel mit Pentan/Äther 97:3 chromatographiert: **1** enthielt Deuterium in den Stellungen 3 und 5. Der Deuteriumgehalt wurde durch Vergleich des Integrals des *s* bei 6,67 ppm mit dem Integral der Methylenprotonen bei 4,21 ppm und demjenigen der Kern-methylprotonen bei 2,17 ppm bestimmt und durch Vergleich mit dem Spektrum des undeuterten **1** korrigiert. Bei **5** musste auf eine NMR.-Bestimmung verzichtet werden, da weder das Signal von H–C(9) noch dasjenige von H–C(11) genügend getrennt erscheinen und kein molekelinterner Standard verwendet werden kann. – Bei der massenspektrometrischen D-Bestimmung ermittelte man den Deuteriumgehalt von **1** aus den Höhenverhältnissen der Massenspike 202/204, 159/161, 136/138 und 121/123. Der Deuteriumgehalt von **5** wurde aus den Höhenverhältnissen der Massenspike 202/204, 187/189, 159/161 und 136/138 ermittelt. Die Resultate sind in der *Tabelle 1* zusammengestellt.

23. Erhitzung von 6 in Gegenwart von 2,6-Dimethylphenol. – **6** wurde mit 1 Mol.-Äquiv. 2,6-Dimethylphenol in der 100fachen Menge Octan 48 Std. auf 80° erhitzt. Danach wurde mit einer genau eingewogenen Menge β-Naphthyl-methyläther als internem Standard für die GC.-Untersuchung versetzt. Ein neues Produkt, das zu ca. 5% auftrat, hatte bei verschiedenen Betriebsbedingungen des Gas-Chromatographen gleiche Retentionszeiten wie 2,6-Dimethyl-4-(penta-2',4'-dienyl)-phenol. Beimischen letzterer Verbindung zum Reaktionsgemisch stützte die getroffene Zuordnung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Greuter, Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 55, 526 (1972).
- [2] Gy. Fráter & H. Schmid, *Helv.* 51, 190 (1968); *ibid.* 53, 269 (1970).
- [3] P. Vittorelli, T. Winkler, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 51, 1457 (1968); P. Vittorelli, H.-J. Hansen & H. Schmid, *ibid.* 58, 1293 (1975).
- [4] A. A. Bothner-By, in J. S. Waugh's 'Advances in Magnetic Resonance', Vol. 1, p. 195, Academic Press, New York and London 1965.
- [5] G. Fráter, *Helv.* 57, 172 (1974).
- [6] R. Willstätter, *Liebigs Ann. Chem.* 317, 204 (1901).
- [7] L. J. Bellamy, in 'The Infrared Spectra of Complex Molecules', Methuen, London 1958.
- [8] H. Labhart & G. Wagnière, *Helv.* 42, 2219 (1959).
- [9] M. Barfield & B. Chakrabarti, *Chem. Rev.* 69, 757 (1969).
- [10] H. C. Brown & Min-Hon Rei, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5646 (1969).
- [11] M. Karplus, *J. chem. Physics* 30, 11 (1959).

- [12] *L. M. Jackmann & S. Sternhell*, in 'Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', Pergamon Press, 2nd Ed., London, New York 1969, p. 80.
- [13] *P. Teisseire, M. Plattier, W. Wojnarowski & G. Ourisson*, *Recherches* 16, 89 (1967).
- [14] *A. Rosowsky*, in A. Weissberger's 'Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings', Teil 1, p. 1, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964.
- [15] *G. Berti*, in N. L. Allinger's & E. L. Eliel's 'Topics in Stereochemistry', Vol. 7, p. 93, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1973.
- [16] *J. A. Marshall & M. T. Pike*, *J. org. Chemistry* 33, 435 (1968).
- [17] *Gy. Fráter, A. Habich, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 52, 335 (1969).
- [18] *W. von E. Doering & G. H. Beasley*, *Tetrahedron* 29, 2231 (1973).
- [19] *C. C. Price & W. H. Snyder*, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1773 (1961).
- [20] *N. D. Epiotis, S. Sarkanen, D. Bjorkquist, L. Bjorkquist & R. Yates*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 4075 (1974); *R. C. Bingham*, *ibid.* 98, 535 (1976).
- [21] *H. G. Viehe*, *Angew. Chem.* 75, 793 (1963).
- [22] *H. G. Viehe*, *Chem. Ber.* 93, 1967 (1960).
- [23] *R. E. Wood & D. P. Stevenson*, *J. Amer. chem. Soc.* 63, 1650 (1941).
- [24] *D. V. Gardner & D. E. McGreer*, *Canad. J. Chemistry* 48, 2104 (1970).
- [25] *R. Wehrli*, Dissertation Universität Zürich 1976 (in Vorbereitung).
- [26] *G. A. Doorakian & H. H. Freedman*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5310 (1968).
- [27] *M. R. Willcott, R. L. Cargill & A. B. Sears*, in A. S. Streitwieser's und R. W. Taft's 'Progress in Physical Organic Chemistry', Vol. 9, p. 25, John Wiley & Sons, New York 1972.
- [28] *Ch. W. Jefford, A. F. Boschung & Ch. G. Rimbault*, *Tetrahedron Letters* 1974, 3387.
- [29] *S. F. Reed, jr.*, *J. org. Chemistry* 30, 1663 (1965).
- [30] *C. D. Hurd & M. A. Pollack*, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 1905 (1938).
- [31] *W. H. Watanabe & L. E. Conlon*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2828 (1957).
- [32] *S. J. Rhoads*, in P. de Mayo's 'Molecular Rearrangements', Vol. I, p. 655, Interscience Publishers, New York 1963.
- [33] *F. Scheinmann, R. Barner & H. Schmid*, *Helv.* 51, 1603 (1968).
- [34] *A. Dyer, A. Jefferson & F. Scheinmann*, *J. org. Chemistry* 33, 1259 (1968).
- [35] a) *K. Okamoto, T. Kinoshita, T. Takemura & H. Yoneda*, *J. chem. Soc. Perkin II* 1975, 1426; *K. Okamoto, K. Matsubara & T. Kinoshita*, *Bull. chem. Soc. Japan* 45, 1191 (1972); *K. Hiratani, T. Nukai & M. Okawara*, *Chemistry Letters* 1974, 1041; b) *K. Takeuchi, Y. Fujii & K. Okamoto*, *Bull. chem. Soc. Japan* 48, 3419 (1975).
- [36] *H. R. Waespe*, Dissertation Universität Zürich 1974.
- [37] *J. F. Garst & C. D. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 1526 (1976).
- [38] *H. L. Goering & R. R. Jacobson*, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 3277 (1968).
- [39] *H. Wollweber*, «Diels-Alder-Reaktionen», p. 118, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- [40] *B. Miller*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 6252 (1970); *Accounts chem. Res.* 8, 245 (1975).
- [41] *A. Krantz & C. Y. Liu*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 5662 (1973).
- [42] *P. Fahrni & H. Schmid*, *Helv.* 42, 1102 (1959).
- [43] *H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Chemistry in Britain* 5, 111 (1969).
- [44] *J. D. Cox & P. Pilcher*, 'Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds', p. 580ff, Academic Press, London 1970.
- [45] *E. Schmid, Gy. Fráter, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 55, 1625 (1972).