

195. Photochemische Reaktionen

111. Mitteilung [1]

Zur Photochemie α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxyester I¹): Singulett- versus Triplettreaktivität²)

von Alex Peter Alder, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

(13. VIII. 80)

Photochemistry of α,β -Unsaturated γ,δ -Epoxyesters I: Singlet versus Triplet Reactivity

Summary

On triplet excitation (*E*)-**2** isomerizes to (*Z*)-**2** and reacts by cleavage of the C(γ),O-bond to isomeric δ -ketoester compounds (**3** and **4**) and 2,5-dihydrofuran compounds (**5** and **19**, s. *Scheme 1*). – On singulet excitation (*E*)-**2** gives mainly isomers formed by cleavage of the C(γ),C(δ)-bond (**6–14**, s. *Scheme 1*). However, the products **3–5** of the triplet induced cleavage of the C(γ),O-bond are obtained in small amounts, too. The conversion of (*E*)-**2** to an intermediate ketonium-ylide **b** (s. *Scheme 5*) is proven by the isolation of its cyclization product **13** and of the acetals **16** and **17**, the products of solvent addition to **b**. – Excitation ($\lambda = 254$ nm) of the enol ether (*E/Z*)-**6** yields the isomeric α,β -unsaturated ε -ketoesters (*E/Z*)-**8** and **9**, which undergo photodeconjugation to give the isomeric γ,δ -unsaturated ε -ketoesters (*E/Z*)-**10**. – On treatment with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (*E*)-**2** isomerizes by cleavage of the C(δ),O-bond to the γ -ketoester (*E*)-**20** (s. *Scheme 2*). Conversion of (*Z*)-**2** with FeCl_3 gives the isomeric furan compound **21** exclusively.

1. Einleitung. – In vorausgehenden Arbeiten wurden Parameter aufgezeigt, welche die Photochemie α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxyketone festlegen [3] [4]. Bei diesen Untersuchungen blieb jedoch die Multiplizität der angeregten Elektronenzustände, aus denen die nachgewiesenen Reaktionen erfolgten, unbestimmt, da die intensive, bis 400 nm reichende Endabsorption der konjugierten γ,δ -Epoxyenone keine eindeutige Aussagen zu den Versuchsergebnissen der Triplettanregung mit Carbonylsensibilisatoren wie Aceton, Acetophenon bzw. Benzophenon zuließ.

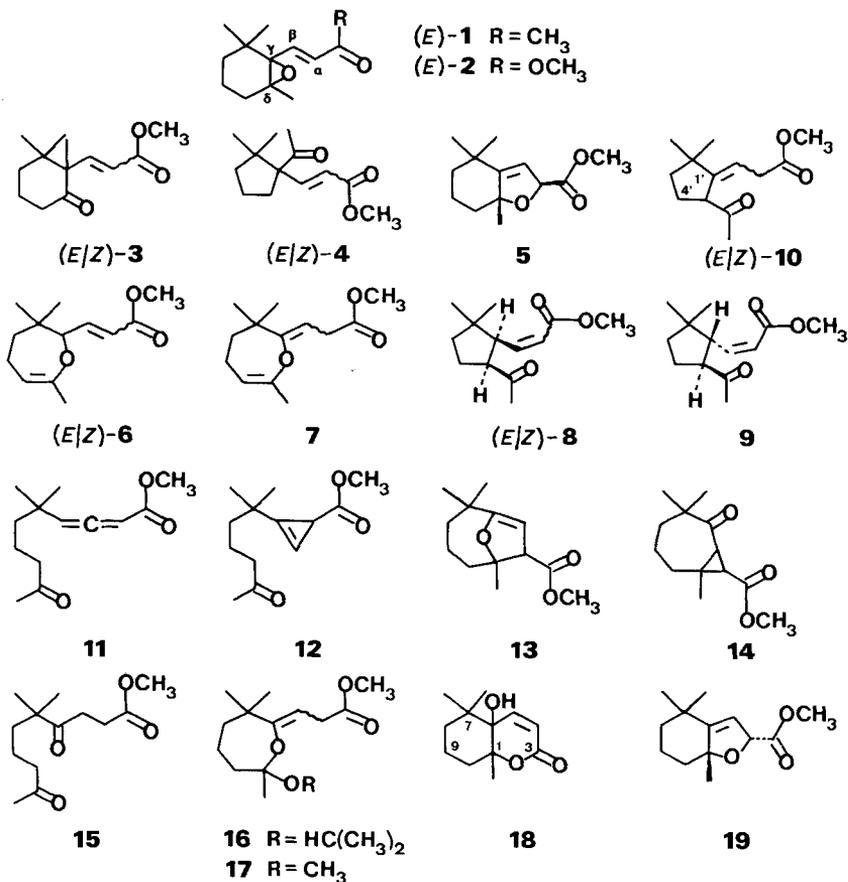
¹) Bzgl. Teil II s. [2].

Auch gelang es nicht, die Photoreaktivität der α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxyketone durch intermolekulare Energieübertragung zu löschen, da offenbar die Lebensdauer der Anregungszustände der Enonverbindungen hierzu nicht ausreichte.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Tatsache genutzt, dass α,β -ungesättigte γ,δ -Epoxyester im Unterschied zu den entsprechenden Epoxyenonen oberhalb 280 nm bei der ${}^1n,\pi^*$ -Anregung von Keton-Sensibilisatoren keine Eigenabsorption zeigen [5].

Da sich in der Reihe konjugierter γ,δ -Epoxyenone das (E)-5, 6-Epoxy-5, 6-dihydro- β -jonon (**1**) als die Verbindung mit dem breitesten photochemischen Reaktionsspektrum erwiesen hatte [3], schien es sinnvoll, für die Sensibilisierungsversuche den entsprechenden, aus β -Jonon leicht erhältlichen²⁾ α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxyester (E)-**2** [6] zu wählen. Zunächst wurde überprüft, ob (E)-**2** unter Singulettanregung ($\lambda = 254$ nm) die gleichen Typen von Photoprodukten wie (E)-**1** ergibt und dann untersucht, welche dieser Verbindungen aus einem Triplettzustand gebildet werden.

Schema 1



²⁾ Vgl. A. P. Alder, Diss. ETH. Nr. 6577 (1980).

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von (E)-2.* 2.1.1. *Photolysen mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Die Ergebnisse der Bestrahlungen *ca.* 0,05 molarer Lösungen in Pentan, Diäthyläther bzw. Acetonitril sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst und die Produkte im *Schema 1* aufgeführt.

Tabelle 1. *Ergebnisse der Photolysen von (E)-2 in Pentan, Diäthyläther bzw. Acetonitril*

Um- satz [%]	Produktverteilung ^{a)} [%]												
	(Z)-2	3 ^{f)}	4 ^{f)}	5	6 ^{f)}	7	8 ^{f)} +9	10 ^{f)}	11	12	13	14	15
75 ^{b)}	10	6	3	17	3	1	17	–	4	13	<1	–	<1
90 ^{b)}	2	10	5	13	–	4	14	2	4	12	<1	–	7
85 ^{c)}	10	5	1	12	6	4	23	2	3	6	5	1	<1
75 ^{d)}	16	6	1	5	1	1	3	–	4	8	23	4	8
90 ^{d)}	4	9	1	7	–	8	1	–	4	8	23	5	11
90 ^{e)}	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	85

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.

^{b)} In Pentan.

^{c)} In Diäthyläther.

^{d)} In Acetonitril.

^{e)} In Acetonitril/Wasser 3 : 1.

^{f)} Summe der Anteile der (E/Z)-Isomere.

In *Acetonitril-d₃*. Bei 80proz. Umsatz der *ca.* 0,54 molaren Lösung von (E)-2 lagen in der Produktenlösung die Verbindungen (Z)-2, (E)-3, 5 und 12 vor (¹H-NMR.-Analyse).

In *2-Propanol*. Bei 90proz. Umsatz der *ca.* 0,05 molaren Lösung von (E)-2 wurden erhalten³⁾: 8% 5, 1% 11, 15% 12, 10% 15 und 46% 16 (s. *Schema 1*).

In *Methanol* (unter Zusatz von Na₂CO₃). Bei vollständigem Umsatz der *ca.* 0,05 molaren Lösung von (E)-2 wurden erhalten³⁾: 13% (Z)-2, 7% (E)-3 und 68% 17.

2.1.2. *Triplettsensibilisierung mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm.* Die Versuchsergebnisse sind in der *Tabelle 2* angegeben und die Produkte im *Schema 1* aufgeführt.

Tabelle 2. *Ergebnisse der Triplettsensibilisierung ($\lambda \geq 280$ nm) von (E)-2*

Sensibilisator	Umsatz von (E)-2 [%]	Produktverteilung [%] ^{a)}						
		(Z)-2	(E)-3	(Z)-3	(E)-4	(Z)-4	5	19
Aceton ^{b)}	85	13 ^{c)}	30	12	9	6	20	–
Acetophenon ^{d)}	90	3 ^{e)}	27	20	20	5	8	3

^{a)} Die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem (E)-2.

^{b)} Lösungsmittel.

^{c)} Die Aufarbeitung des Photolyse-Rohproduktes war mit der Umwandlung von (Z)-2 zu 18 verbunden. Isoliert wurden: 3% (Z)-2, 10% 18 (vgl. Kap. 3.2, Hydrolyse von (Z)-2).

^{d)} Lösungsmittel: Benzol; die Lösung war 0,045 molar an (E)-2 und 0,06 molar an Acetophenon.

^{e)} s. Fussnote c; isoliert wurden: 3% 18 und Spuren von (Z)-2.

³⁾ Die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.

2.2. *Photolysen von (Z)-2*. 2.2.1. *In Acetonitril- d_3 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle des Verlaufes der Bestrahlung einer ca. 0,5 molaren Lösung von (Z)-2 in Acetonitril- d_3 zufolge trat zunächst Isomerisierung zu (E)-2 auf. Bei 40proz. Umsatz von (Z)-2 lag ein Produktbild vor, das demjenigen der Photolyse von (E)-2 in Acetonitril- d_3 entsprach (s. Kap. 2.1).

2.2.2. *Triplettsensibilisierung ($\lambda \geq 280$ nm).* Unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle wurde eine ca. 0,28 molare Lösung von (Z)-2 in Aceton- d_6 bestrahlt. Zunächst trat Isomerisierung zu (E)-2 auf; beim Vorliegen eines (1 : 1)-Gemisches von (E/Z)-2 wurde die Bildung von **5** beobachtet.

2.3. *Triplettsensibilisierung ($\lambda \geq 280$ nm) von (E)-3 bzw. (Z)-3.* Die Bestrahlung ca. 0,2 molarer Lösungen von (E)-3 bzw. (Z)-3 in Aceton- d_6 führte jeweils zu einem (2 : 3)-Gemisch von (E/Z)-3 ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse).

2.4. *Photolysen von (E)- bzw. (Z)-6 in Acetonitril- d_3 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Bei vollständiger Reaktantumsetzung der ca. 0,17 molaren Lösungen in Acetonitril- d_3 wurde als Produktverteilung³⁾ (GC.-Analyse) im Falle von (E)-6 erhalten: 45% (E)-8, 25% (Z)-8, 15% **9** sowie Spuren von (E/Z)-10; im Falle von (Z)-6: 27% (Z)-8, 35% **9**, 35% (E/Z)-10 sowie Spuren von (E)-8.

2.5. *Photolysen von (E)-8 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* 2.5.1. *In Pentan.* Eine ca. 0,07 molare Lösung von (E)-8 wurde bis zu vollständigem Umsatz bestrahlt. Produktverteilung³⁾: 40% (E)-10 und 50% (Z)-10.

2.5.2. *In Acetonitril- d_3 .* Eine ca. 0,2 molare Lösung von (E)-8 wurde unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle bestrahlt. Zunächst trat Isomerisierung zu (Z)-8 auf. Nach der völligen Umsetzung von (E/Z)-8 lag ein (1 : 1)-Gemisch von (E/Z)-10 vor.

2.6. *Photolyse von (Z)-8 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Bei 90proz. Umsetzung der ca. 0,14 molaren Lösung von (Z)-8 in Acetonitril- d_3 lag ein ca. (1,5 : 1)-Gemisch von (E/Z)-10 vor ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse).

2.7. *Photolysen von **13** mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Eine ca. 0,045 molare Lösung von **13** in Pentan bzw. eine 0,44 molare Lösung in Acetonitril- d_3 wurde jeweils bis zu 95proz. Umsatz bestrahlt, wobei als Produkt zu 47% bzw. 75% **14** anfiel³⁾.

3. Weitere Versuche. – 3.1. *Lewis säure-katalysierte Isomerisierung von (E)-2 bzw. (Z)-2.* Bei der Umsetzung mit Bortrifluorid-äthylätherat ergab (E)-2 den konjugierten Keto-en-ester **20** (95%)⁴⁾ (s. Schema 2). Das (Z)-Isomer von **2** hingegen wandelte sich bei der Zugabe katalytischer Mengen von FeCl_3 quantitativ in das α -Methoxyfuran **21** (s. Schema 2) um.

3.2. *Hydrolyse von (Z)-2.* Die Umsetzung von (Z)-2 mit Oxalsäure in wässrigem Dioxan ergab quantitativ das Hydroxylacton **18** (s. Schema 1)⁵⁾.

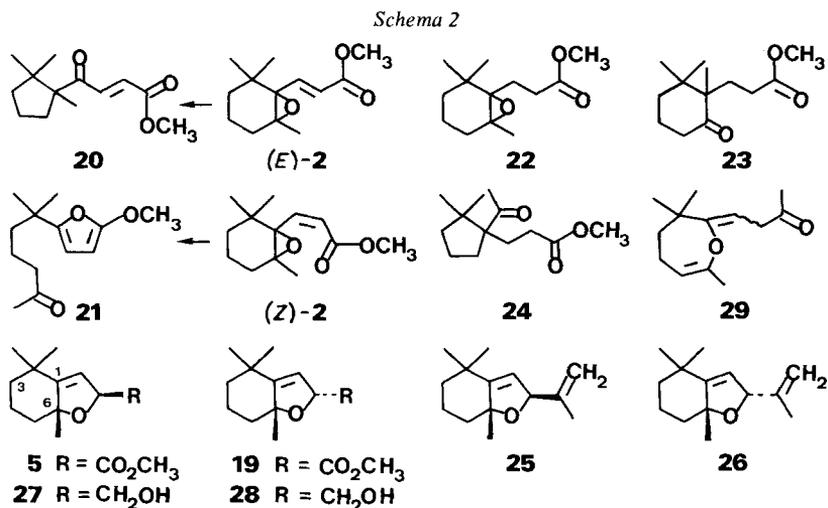
³⁾ Die Werte beziehen sich auf die Menge an umgesetztem Reaktant.

⁴⁾ Eine analoge Isomerisierung wurde im Falle des (E)-2 entsprechenden (E)-5, 6-Epoxy-5, 6-dihydro- β -jonons (**1**) beobachtet [3].

⁵⁾ Das Produkt **18** wurde auch bei den Versuchen zur Triplettsensibilisierung von (E)-2 erhalten (s. Tabelle 2, Fussnoten c und e). Da **18** weder IR.- noch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in den Photolyse-Rohprodukten nachgewiesen werden konnte, darf angenommen werden, dass es bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse von (Z)-2 gebildet wurde.

4. Struktur der Produkte. – 4.1. *Epoxy-en-ester (Z)-2*. Die Verbindung (Z)-2 wie auch das (E)-Isomer ergaben bei der Hydrierung (10proz. Pd/CaCO₃) den γ,δ -Epoxyester **22** (s. *Schema 2*). Ansonsten ergibt sich die Struktur von (Z)-2 aus dem Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen von (E)-2 [6]. Hierbei ist bemerkenswert, dass (Z)-2 im Unterschied zum (E)-Isomer in den NMR.-Spektren bei RT. als Konformerengemisch auftritt. So sind im ¹³C-NMR.-Spektrum die Signale von (Z)-2 z. T. verbreitert oder erscheinen als Doppelbanden. Wird die Probe erwärmt, so bildet sich bei 80° ein Koaleszenzspektrum aus (s. exper. Teil).

4.2. *Ketoester (E/Z)-3 und (E/Z)-4*. Die Struktur der Produkte ergibt sich aus den spektralanalytischen Daten (vgl. u. a. die Zuordnung der NMR.-Daten im exper. Teil). Durch katalytische Hydrierung an Pd/CaCO₃ wurde (E/Z)-3 bzw. (E/Z)-4 in den δ -Ketoester **23** bzw. **24** (s. *Schema 2*) übergeführt.



4.3. *Dihydrofuranprodukte 5 und 19*. Die Struktur der Epimeren **5** und **19** geht aus dem Vergleich ihrer Spektraldaten mit denjenigen der Methylidenverbindungen **25** [7] und **26** [7] hervor⁶⁾. So tritt im ¹H-NMR.-Spektrum der *cis*-Verbindungen **5** und **25** das olefinische H-Atom als *d* ($J = 2$ Hz) auf, während die *trans*-Verbindungen **19** und **26** für dieses H-Atom lediglich ein verbreitertes *s* zeigen⁷⁾. Die Ableitung der Strukturen **5** und **19** stützt sich auch auf die Beobachtung, dass der aus **5** mittels LiAlH₄-Reduktion erhaltene *cis*-Alkohol **27** (s. *Schema 2*) bei der Zugabe von Eu(dpm)₃ für das *s* der Methylgruppe am C(6) eine stärkere Tieffeldverschiebung zeigt als der epimere, aus **19** erhaltene *trans*-Alkohol **28** (s. *Tabelle 3* im exper. Teil).

4.4. *Enoläther (E/Z)-6*. Die (E/Z)-Isomere **6** erwiesen sich als instabil und wurden nur in kleinen Mengen in ca. 90proz. Reinheit erhalten. Die Strukturableitung stützt sich auf die Interpretation der spektralanalytischen Daten (s.

⁶⁾ Der Ester **5** epimerisierte sich durch Umsetzung mit Lithiumisopropylcyclohexylamid in Tetrahydrofuran zu **19** (s. exper. Teil).

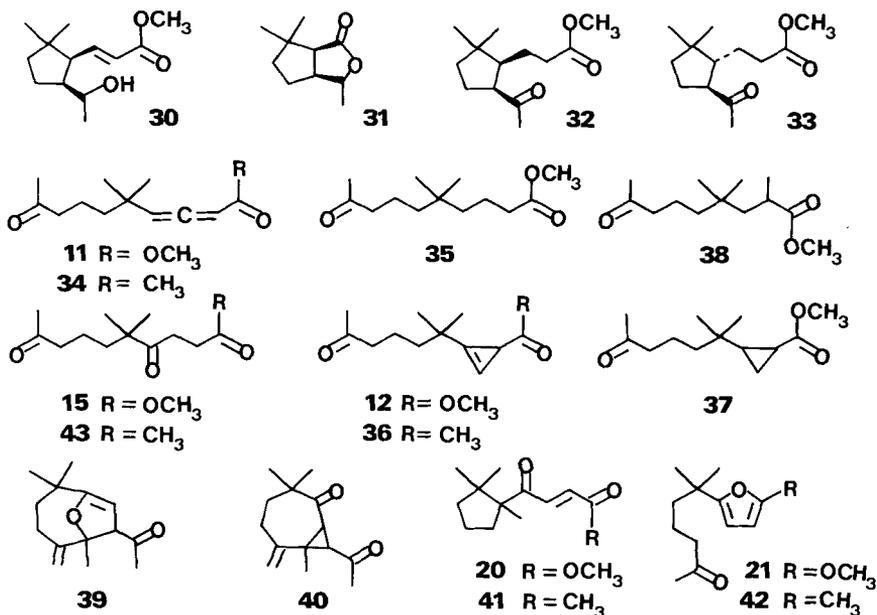
⁷⁾ Vgl. Diskussion in [7]; die Konfiguration von **25** und **26** wurde auf chemischem Wege bestimmt.

exper. Teil). So wird die Enolätherbande im IR.-Spektrum von (*E*)-**6** bei 1680 cm^{-1} und im Falle von (*Z*)-**6** bei 1675 cm^{-1} beobachtet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (*E*)-**6** weist für die olefinischen H-Atome der α,β -ungesättigten Estergruppe bei 6,40 ppm den *AB*-Teil eines *ABX*-Systems auf ($\delta_A = 6,82$, $\delta_B = 5,98$, $\delta_X = 4,37$ ppm; $J_{AB} = 16$, $J_{AX} = 5$, $J_{BX} = 2$ Hz), wogegen für (*Z*)-**6** die entsprechende *AB*-Signalgruppe bei 5,85 ppm mit einer kleineren Kopplungskonstanten ($J_{AB} = 11$ Hz) erscheint (vgl. exper. Teil).

4.5. *Enolätherverbindung 7*. Die NMR.-Analyse zeigt, dass **7** vermutlich sterisch einheitlich ist, doch geben die Spektraldaten keine eindeutigen Hinweise zur Konfiguration. Die Strukturableitung des nur in kleinen Mengen anfallenden Produktes erfolgte aus dem Vergleich dessen Daten mit denjenigen des Methylketons **29** [3] (s. *Schema 2*). Wie **29** weist der Ester **7** im IR.-Spektrum eine Enolätherbande bei 1680 cm^{-1} auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird für die zur Estergruppe vicinalen, allylischen H-Atome ein *d* bei 2,97 ppm ($J = 6,5$ Hz) und für das olefinische H-Atom der Seitenkette ein *t* bei 5,03 ppm ($J = 6,5$ Hz) beobachtet.

4.6. α,β -Ungesättigte ε -Ketoester (*E/Z*)-**8** und **9**. Die Konstitution der Produkte wurde aus den Daten der Spektralanalyse (s. z. B. die Zuordnung der NMR.-Daten im exper. Teil), die Konfiguration hingegen auf chemischem Wege abgeleitet. So lieferte die Reduktion von (*E*)-**8** mit NaBH_4 den Alkohol **30** (s. *Schema 3*), der als Rohprodukt mit KMnO_4 umgesetzt und in die Lactonverbindung **31** übergeführt wurde. Schliesslich konnten die (*E/Z*)-Isomeren von **8** mittels katalytischer Hydrierung (Pd/CaCO_3) in ein identisches Reduktionsprodukt **32** umgewandelt werden, wogegen aber bei der Hydrierung von **9** der zu **32** epimere Ketoester **33** anfiel. Die Annahme, dass bei der Verbindung **9** die Acetylgruppe

Schema 3



und das α,β -ungesättigte Estersystem in einer *trans*-Anordnung vorliegen, erfolgte aus dem Befund, dass **9** im Unterschied zu (*E*)-**8** nicht in das Lacton **31** übergeführt werden konnte.

4.7. β,γ -Ungesättigte ε -Ketoester (*E/Z*)-**10**. Die Struktur von (*E/Z*)-**10** ergibt sich aus den Spektraldaten (s. exper. Teil). Es sei hier erwähnt, dass die allylischen Methylenwasserstoffatome der Seitenkette im Falle von (*Z*)-**10** als schwach verbreitertes *d* bei 2,81 ppm ($J = 7,5$ Hz), im Falle von (*E*)-**10** aber als *d* × *d* auftreten ($\delta = 3,16$ ppm; $J_1 = 7,5$, $J_2 = 1,5$ Hz; homoallylische Kopplung mit H–C(5')).

4.8. *Allenverbindung* **11**. Der Vergleich der spektralanalytischen Daten mit denjenigen des Allen-ketons **34** [3] (s. *Schema 3*) verweist auf das Vorliegen eines Produktes der Konstitution **11**. Die Hydrierung von **11** (Pd/CaCO₃) ergab quantitativ den Ketoester **35**, dessen Struktur eindeutig aus den Daten der Spektralanalyse (s. exper. Teil) ableitbar ist.

4.9. *Cyclopropenverbindung* **12**. Das Produkt **12** zeigt im IR.-Spektrum bei 1790 cm⁻¹ eine Bande, die derjenigen der (C=C)-Streckschwingung von Cyclopropenen entspricht⁸). Im ¹H-NMR.-Spektrum von **12** erscheinen die Cyclopropenwasserstoffatome als *d* bei 2,06 und 6,23 ppm mit der für Cyclopropene charakteristischen Kopplungskonstanten von 2 Hz⁸). Schliesslich wurde der Strukturvorschlag **12** durch den Befund bestätigt, dass bei der Hydrierung (PtO₂; Äthanol; 0°) von **12** die Cyclopropylverbindung **37** (57%), und unter Hydrogenolyse des Dreiringes der Ketoester **38** (21%) entstand (s. *Schema 3*; zu den Strukturen **37** und **38** vgl. NMR.-Daten im exper. Teil).

4.10. *Enoläther* **13**. Die Konstitution von **13** wurde aus dem Vergleich der Spektraldaten (s. exper. Teil) mit denjenigen des Enoläthers **39** [8] (s. *Schema 3*) abgeleitet. Beide Verbindungen weisen im IR.-Spektrum bei 1640 cm⁻¹ eine Enolätherschwingungsbande auf. Das ¹H-NMR.-Spektrum von **13** zeigt für die Dihydrofuranwasserstoffatome je ein *d* bei 3,77 und 4,97 ppm, deren Kopplung jeweils 2 Hz beträgt (**39**: je ein *d* bei 3,90 und 5,04 ppm; $J = 1,5$ Hz). Auf das Vorliegen der Struktur **13** verweisen zudem Lage und Multiplizität der ¹³C-NMR.-Signale (vgl. exper. Teil).

4.11. *Cyclopropylverbindung* **14**. Der Strukturvorschlag **14** stützt sich auf die Analogie der Spektraldaten mit denjenigen des Cyclopropylketons **40** [8] (s. *Schema 3*). So bilden die Cyclopropylwasserstoffatome von **14** im ¹H-NMR.-Spektrum ein *AB*-System ($J = 8$ Hz) bei 2,50 ppm aus (**40**: *AB*-System bei 2,80 ppm; $J = 8,5$ Hz [8]), und die tertiären Cyclopropylkohlenstoffatome im ¹³C-NMR.-Spektrum je ein *d* bei 35,3 und 41,9 ppm (**40**: je ein *d* bei 33,4 und 40,3 ppm [8]).

4.12. *Diketoester* **15**. Der Vergleich der spektralanalytischen Daten mit denjenigen des 1, 4, 9-Triketons **43** [9] (s. *Schema 3*) verweist auf das Vorliegen eines Produktes der Struktur **15**.

4.13. *Acetale* **16** und **17**. Die Strukturen von **16** und **17** lassen sich anhand der Spektraldaten (s. exper. Teil) bis auf die Konfiguration der Doppelbindung ableiten. Beide Verbindungen ergeben bei der Hydrolyse mit Oxalsäure in wässrigem Dioxan den Diketoester **15**. Von den strukturbelegenden NMR.-Signalen (s. exper. Teil) des Acetals **16** sei hier erwähnt, dass im ¹H-NMR.-Spektrum die

⁸) Vgl. Diskussion zur Ableitung der Struktur **36** (*Schema 3*) in [3].

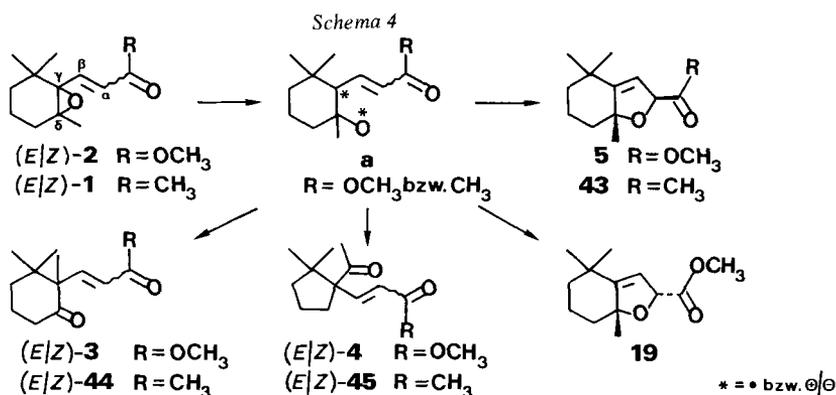
zu den Äthersauerstoffatomen geminale Methylgruppe als *s* bei 1,41 ppm erscheint, die Methylgruppen des Isopropylrestes als *d* bei 1,20 ppm ($J = 6,5$ Hz) auftreten, und dass für die sechs H-Atome des β, γ -ungesättigten Estersystems zusätzlich zu einem *s* bei 3,58 ppm ein *t* bei 4,98 ppm ($J = 7$ Hz) und ein *d* bei 3,03 ppm ($J = 7$ Hz) beobachtet werden. Im Hinblick auf die NMR.-Daten der mit **16** strukturanalogen Acetalverbindung **17** sei auf die Angaben des exper. Teils verwiesen.

4.14. *Hydroxylacton 18*. Die Interpretation der spektralanalytischen Daten weist eindeutig auf das Vorliegen einer Struktur **18** hin. Im ^{13}C -NMR.-Spektrum erscheinen die Brückenkopfkohlenstoffatome als *s* bei relativ tiefem Feld ($\delta = 74,2$ bzw. $85,1$ ppm). Für die übrigen C-Atome des Lactonringes werden je ein *d* bei 120,6 und 149,6 ppm sowie ein *s* bei 164,9 ppm beobachtet.

4.15. α, β -Ungesättigter γ -Ketoester **20** und Furanverbindung **21** (s. Schema 2). Die Struktur der Produkte wurde aus dem Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen des α, β -ungesättigten 1,4-Diketons **41** [3] (s. Schema 3) bzw. der Furanverbindung **42** [3] [9] bestimmt.

5. **Diskussion.** – Ein wesentlicher Befund der vorliegenden Arbeit ist der Nachweis, dass sich das Produktbild der Tripletanregung des α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxyesters (*E*)-**2** stark von demjenigen der Singulettanregung unterscheidet (vgl. Tabellen 1 und 2). So treten bei der Sensibilisierung mit Aceton bzw. Acetophenon ($\lambda \geq 280$ nm) die aus der Photolyse mit Licht von $\lambda = 254$ nm erhaltenen Produkte **6–14** (s. Schema 1) nicht auf, deren Bildung unter Photospaltung der C,C-Oxiranbindung (s. u.) erfolgt. Statt dessen fallen nun neben dem (*Z*)-Isomer von **2** als Folgeprodukte der triplett-induzierten Spaltung der C(γ),O-Epoxidbindung die Isomeren (*E/Z*)-**3**, (*E/Z*)-**4**, **5** und **19** an (vgl. Schema 4 und Tabelle 2).

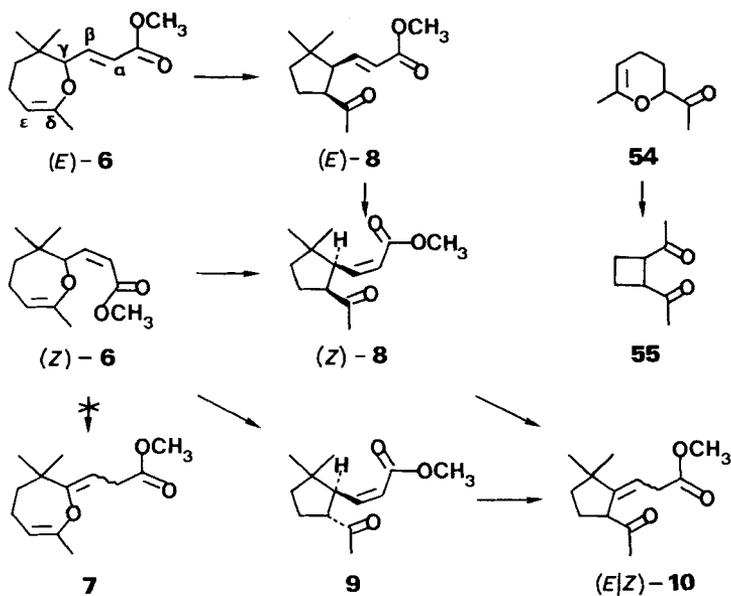
Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die Photochemie des (*E*)-**2** entsprechenden (*E*)-**5**, 6-Epoxy-**5**, 6-dihydro- β -jonons (**1**) [3] von Bedeutung, welches unter $^1n, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm) neben der (*E/Z*)-Isomerisierung⁹⁾ ausschliesslich unter C(γ),O-Spaltung zu einer Zwischenstufe **a** reagiert, die sich zu den (*E/Z*)-**3**, (*E/Z*)-**4**



⁹⁾ Im Unterschied zu (*Z*)-**2** erwies sich (*Z*)-**1** als thermo- und säurelabil und konnte nicht isoliert werden. Bei der Aufarbeitung isomerisierte sich (*Z*)-**1** stets zum Furan **42** (s. Schema 3); bzgl. des Reaktionsmechanismus s. [10].

Die Bildung der Verbindungen **13**, **16** und **17** ist auf das intermediäre Auftreten eines Ketonium-ylids **b** (s. *Schema 5*) zurückzuführen, das ein Primärprodukt der aus einem Singulettzustand von (*E*)-**2** erfolgenden Photospaltung der C,C-Epoxidbindung darstellt. Die Ausbildung dieser Ylid-Zwischenstufe ist in polaren Lösungsmitteln begünstigt (s. die Produktenverteilungen in *Tabelle 1*)¹⁵). Bei der Anregung mit Licht von $\lambda = 254$ nm reagiert **b** zum Vinylcarben **c**, das sich unter 1,2-Wasserstoffverschiebung zur Allenverbindung **11** bzw. durch Ringschluss zum Cyclopropenprodukt **12** isomerisiert¹⁶)¹⁷). Zudem tritt in Acetonitril zu 23% die Dihydrofuranverbindung **13** (s. *Schemata 1* und *5*) auf, welche als Cyclisierungsprodukt der Zwischenstufe **b** (Ringschluss zwischen C(α) und C(δ)) aufgefasst werden kann¹⁸). Schliesslich gelang es bei der Photolyse von (*E*)-**2** ($\lambda = 254$ nm) in 2-Propanol bzw. Methanol das Ylid **b** durch Lösungsmitteladdition in Form der Acetale **16** (46%) bzw. **17** (68%) (s. *Schemata 1* und *5*) nachzuweisen.

Schema 7



¹⁵) Das Produktenverhältnis von C,C-versus C(γ),O-Bindungsspaltung beträgt in Pentan *ca.* 1,5 : 1 und in Acetonitril 3 : 1.

¹⁶) Zur Photofragmentierung von Ketonium-yliden s. [13].

¹⁷) Vgl. auch die Photoisomerisierung von (*E*)-**1** zu **34** und **36** (*Schema 3*) [3].

¹⁸) Die Umwandlung (*E*)-**2** → **13** findet eine Parallele in der Photoisomerisierung des γ,δ -Epoxydienons **53** zum Dihydrofuran **39** (17%; Lösungsmittel: wässriges Acetonitril [8]) (s. *Schema 6* in Fussnote 12); wurde hingegen (*E*)-**2** in wässrigem Acetonitril bestrahlt, so fiel als einziges Produkt der Diketoester **15** (85%; s. *Schema 1*) an. Der Typus der Photoisomerisierung (*E*)-**2** → **13** wurde in der Reihe α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxy-carbonylverbindungen sonst nicht beobachtet (vgl. Diskussion in [3]). – Beim Bestrahlen mit Licht von $\lambda = 254$ nm erfuhr **13** Isomerisierung zum Ringverengungsprodukt **14** (vgl. Kap. 2.7.).

Diese Versuche ergänzend wurde gezeigt, dass sich die Enoläther (*E/Z*)-**6** bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 254$ nm unter Ringverengung (7-Ring \rightarrow 5-Ring) isomerisieren, wobei diese Umwandlung unter Spaltung der C(γ),O-Bindung, der Ausbildung einer Carbonylgruppe an C(δ) und unter Ringschluss zwischen C(ϵ) und C(γ) erfolgt¹⁹). Die *cis*-Doppelbindungskonfiguration aufweisenden Ester (*Z*)-**8** und **9** wandeln sich unter Photoenolisierung (γ -H-Abstraktion) zu den homokonjugierten Ketoestern (*E/Z*)-**10** um. Schliesslich sei noch betont, dass bei der Photolyse des Enoläthers (*Z*)-**6** weder eine (*Z/E*)-Isomerisierung noch eine Photoenolisierung unter Ausbildung von **7** (zur Bildung von **7** s. oben) beobachtet werden konnte.

Die Diskussion abschliessend sei der Befund hervorgehoben, dass α,β -unge-sättigte γ,δ -Epoxy-carbonylverbindungen aus dem T_1 -Zustand C(γ),O-Spaltung aber keinen C(γ),C(δ)-Bindungsbruch erfahren, so dass diese Tatsache gezielt bei der präparativen Photochemie ausgenützt werden kann.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Aufarbeiten bedeutet Aufnehmen des Gemisches in Äther, Waschen der organischen Phase mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung bis zum Neutralpunkt, Trocknen über wasserfreiem MgSO₄, Filtrieren und Eindampfen im Rotationsverdampfer. – Die *Schmelzpunkte* (Smp.) wurden auf einem Reichert-Mikroskop mit Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. – Flüssige Verbindungen wurden im Kugelrohr destilliert; als *Siedepunkt* (Sdp.) ist die Ofentemp. angegeben. – Für die *Dünnschichtchromatographie* (DC.) wurden Merck-DC.-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ verwendet. Der Nachweis der Substanzflecken erfolgte unter UV.-Licht (254 nm oder 350 nm) oder durch Einwirken von Joddämpfen bzw. durch Besprühen mit konz. Schwefelsäure und anschliessendes Erhitzen auf ca. 140°. – Die *Säulenchromatographie* erfolgte, falls nicht näher beschrieben, in Stufensäulen an der 100fachen Menge Kieselgel 60 Merck (SiO₂), Korngrösse 0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM, durch Zugabe von 5% Wasser desaktiviert. Bei Verwendung von Flash-Chromatographiesäulen nach [15] wurde bei einem Überdruck von ca. 0,3 atm an der ca. 10fachen Menge Kieselgel 60 Merck, Korngrösse 0,040–0,063 mm, 230–400 mesh ASTM, chromatographiert. Die Lösungsmittelgemische sind jeweils im Text vermerkt. – Für die *Gas-Chromatographie* (GC.) wurden die Varian-Geräte A 90-P und 90-P3 (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Filamentstrom 150 mA) verwendet. Der He-Strom betrug 140–160 ml/min. Es kamen Metallsäulen (10' \times 3,8") mit folgenden Füllungen zum Einsatz: QF-1-Säule: Chromosorb W (60/80) AW-DMCS mit 11% Fluorosilicon QF-1; SE-30-Säule: Chromosorb W (80/100) AW-DMCS mit 5% Silicongummi SE-30 (Methyl); OV-17-Säule: Chromosorb G (80/100) AW-DMCS mit 5% Phenylmethylsilicon (50% Phenyl). – Die *Ultraviolettspektren* (UV.) wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 402) aufgenommen. Die λ_{\max} -Werte sind in nm angegeben und die ϵ -Werte in Klammern beigefügt (S = Schulter). Als Lösungsmittel wurde, falls nicht besonders vermerkt, Pentan verwendet. – Die *Infrarot-Spektren* (IR.) wurden als ca. 5proz. Lösungen in CCl₄ mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 257 bzw. 297) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben; die Signale sind charakterisiert als: s = stark, m = mittel, w = schwach, S = Schulter, br. = breit. – Die ¹H-NMR.-

¹⁹) Vgl. auch **48** \rightarrow **47** [11] im Schema 6 (s. Fussnote 12) bzw. die lichtinduzierte Umwandlung des 2-Acyldihydropyrans **54** (s. Schema 7) zum 1,2-Diacylcyclobutan **55** [14] (Ringverengung 6-Ring \rightarrow 4-Ring).

Spektren wurden in CCl_4 (Ausnahmen sind im Text erwähnt) mit einem Varian-HA-100(100 MHz)-Gerät gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) bzgl. Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard (= 0 ppm) angegeben. Abkürzungen: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quadruplett, *m* = Multipllett, *br.* = breit, *J* = Kopplungskonstante in Hz, $w_{1/2}$ = Signalbreite in Hz auf halber Signalhöhe. Die durch elektronische Integration bestimmte H-Anzahl stimmt mit den getroffenen Zuordnungen überein. Die Signalzuordnungen wurden, sofern dies zur Interpretation notwendig und messtechnisch durchführbar war, durch selektives Entkoppeln verifiziert. Bei Alkoholen wurden die Hydroxylwasserstoffatome durch Austausch mit D_2O identifiziert. – Die ^{13}C -NMR.-Spektren wurden mit einem Varian-XL-100(25 MHz)-Gerät in CDCl_3 aufgenommen. Die Linienfrequenzen sind den ^1H -breitband-entkoppelten Spektren entnommen; die Multiplizität der Signale folgt aus den ^1H -off-resonance-entkoppelten Spektren. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bzgl. TMS als internem Standard (= 0 ppm) angegeben. Bzgl. Abkürzungen s. ^1H -NMR.-Spektren. – Die *Massen-Spektren* (MS.) wurden auf einem Spektrographen Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6M aufgenommen. Den Massenspektren (*m/z*) ist in Klammern die Intensität in % (bezogen auf den als 100% angenommenen Basispeak) beigefügt. In der Regel sind keine Pike aufgeführt, deren Intensität kleiner als 10% ist. – Die *Bestrahlungen* wurden unter Argon durchgeführt. Als Lichtquellen kamen zur Anwendung: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15/32 (Lampe A) der Quarzlampen GmbH, Hanau, oder 125 W Hg-Mitteldruckbrenner HPK (Lampe B) von Philips. Es wurde mit folgenden Bestrahlungsanordnungen gearbeitet: *Anordnung I*: die Lampe A wurde in einem wassergekühlten (*ca.* 10°) Lampenschacht aus Quarz zentral in die Photolyselösung getaucht, die intern mit Hilfe eines Magneten gerührt wurde. *Anordnung II*: Anordnung analog zu I, Lampe B, Pyrex-Glas. *Anordnung III*: die Lösungen wurden in Reagenzgläsern (Quarz bzw. Pyrex) auf einem Drehteller in äquidistanter Anordnung zur Lichtquelle unter internem Rühren mit Magnetkernen bestrahlt. *Anordnung IV*: die Lösungen wurden im ^1H -NMR.-Messrohr (Quarz, 100proz. UV.-Transmission bei $\lambda \geq 248$ nm) mit 2 Lampen A unter Luftkühlung (Gebläse) bestrahlt. *Anordnung V*: die Proben wurden im ^1H -NMR.-Messrohr (Pyrex, 100proz. UV.-Transmission bei $\lambda \geq 300$ nm) bestrahlt, welche auf dem Kühlmantel der Lichtquelle B aufgeklebt waren. Bei der ^1H -NMR.-spektroskopischen Kontrolle der Bestrahlungen kam ein Varian T-60 NMR.-Spektrometer (60 MHz) zur Anwendung. – Die Produktausbeuten sind in % bzgl. umgesetztem Reaktant angegeben.

1. Herstellung von (E)-2. – Zu 28,8 g (0,15 mol) β -Jonon in 150 ml Methanol wurde unter starkem Rühren bei -15° langsam eine Hypochloritlösung aus 96 g KOH in 250 ml H_2O , 54 g Cl_2 -Gas (bei 0° eingeleitet) sowie 30 ml 30proz. wässrige KOH-Lösung getropft. Es wurde auf 20° erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Abdampfen von *ca.* 50% des Methanols wurde mit Äther ausgeschüttelt. Die mit 2N HCl angesäuerte wässrige Phase wurde 2mal mit Äther extrahiert, der Säureauszug mit 2N NaOH neutral gewaschen und eingedampft. Das kristalline Rohprodukt (26 g, Rohausbeute 89%) wurde in Äthanol umkristallisiert und mit 300 ml Diazomethanolösung in Äther verestert: 83% (E)-3-(2',6',6'-Trimethylcyclohex-1'-en-1'-yl)acrylsäure-methylester. Zur Vorlage von 20,8 g (0,10 mol) des Esters in 600 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,5\text{M NaHCO}_3$ -Lösung 2 : 1 wurde die Lösung von 20,1 g (0,105 mol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 250 ml CH_2Cl_2 getropft. Das Reaktionsgut wurde 2 Std. bei 0° , dann über Nacht bei RT. gerührt und schliesslich in CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes in Hexan/Cyclohexan/Äther 5 : 1 : 1 ergab 19,3 g (89%) (E)-3-(1',6'-Epoxy-2',2',6'-trimethylcyclohexyl)acrylsäuremethylester ((E)-2)[6], Sdp. $81-82^\circ/0,5$ Torr. – UV. (0,2103 mg in 10 ml): 221 (11 500). UV. (5,8 mg in 5 ml): Endabsorption bis 290. – IR.: 3000 *m* S, 2965 *s* S, 2950 *s*, 2935 *s* S, 2910 *m* S, 2875 *m*, 2850 *m* S, 1725 *s*, 1655 *m*, 1460 *m*, 1450 *m* S, 1435 *m*, 1380 *m*, 1365 *m*, 1305 *s*, 1280 *m*, 1260 *s*, 1240 *m*, 1190 *m*, 1165 *s*, 1080 *w*, 1060 *w*, 1045 *m*, 1040 *m* S, 1015 *w*, 985 *m*, 950 *w*, 935 *w*, 900 *m*, 890 *m*, 860 *m*. – ^{13}C -NMR.: 20,6, 25,8 (3 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 25,8, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$); 51,2 (*qa*, COOCH_3); 17,0, 29,8, 35,6 (3 *t*); 123,7, 144,2 (2 *d*, C(2), C(3)); 33,4 (*s*, C(2')); 65,4, 70,3 (2 *s*, C(1'), C(6')); 165,9 (*s*, COOCH_3). – MS.: 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 7), 209 (5), 139 (100), 107 (32), 95 (15), 93 (33), 91 (23), 81 (12), 79 (26), 77 (18), 67 (14), 59 (13), 55 (18), 53 (17), 43 (52), 41 (40).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,66 H 9,07%

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. Photolysen von (E)-2 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.

2.1.1. In Pentan. a) Die Lösung von 3,36 g (15,0 mmol) (E)-2 in 320 ml Pentan wurde 18 Std. in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz *ca.* 75%). Die Säulenchromatographie des Rohproduktes in Hexan/Äther/Cyclohexan 4 : 1 : 1 und dann in Hexan/Äther 1 : 1 ergab Mischfraktionen, die ^1H -NMR.-spektroskopisch und im GC. (SE-30, 175° ; OV-17, 190°) analysiert wurden. Produktverteilung: 10%

(Z)-2, 5% (E)-3, 1% (Z)-3, 3% (E)-4, <1% (Z)-4, 17% 5, 3% (E)-6, <1% (Z)-6, 1% 7, 12% (E)-8, 5% Gemisch von (Z)-8 und 9, 4% 11, 13% 12, <1% 13 und <1% 15. Die Isolierung der Photoprodukte erfolgte gas-chromatographisch. – b) Die Lösung von 3,59 g (16,0 mmol) (E)-2 in 330 ml Pentan wurde 50 Std. in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz ca. 90%); Produktverteilung: 2% (Z)-2, 7% (E)-3, 3% (Z)-3, 4% (E)-4, 1% (Z)-4, 13% 5, 4% 7, 9% (E)-8, 5% (Z)-8 im Gemisch mit 9, 2% (E/Z)-10, 4% 11, 12% 12, <1% 13, 7% 15.

2.1.2. In Diäthyläther. Die Lösung von 2,70 g (12,0 mmol) (E)-2 in 280 ml Diäthyläther (*Uvasol*, Merck), wurde 15 Std. in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz ca. 85%); Produktverteilung: 10% (Z)-2, 4% (E)-3, 1% (Z)-3, 1% (E)-4, <1% (Z)-4, 12% 5, 6% (E)-6, <1% (Z)-6, 4% 7, 14% (E)-8, 9% (Z)-8 im Gemisch mit 9, 2% (E/Z)-10, 3% 11, 6% 12, 5% 13, 1% 14 mit <1% 15.

2.1.3. In Acetonitril. a) Die Lösung von 3,47 g (15,5 mmol) (E)-2 in 350 ml Acetonitril wurde 10 Std. in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz ca. 75%). Produktverteilung: 16% (Z)-2, 4% (E)-3, 2% (Z)-3, 1% (E)-4, <1% (Z)-4, 5% 5, 1% (E)-6, <1% (Z)-6, 1% 7, 2% (E)-8, 1% (Z)-8, 4% 11, 8% 12, 23% 13, 4% 14, 8% 15. – b) Die Lösung von 3,36 g (15,0 mmol) (E)-2 in 330 ml Acetonitril wurde 20 Std. in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz ca. 90%); Produktverteilung: 4% (Z)-2, 7% (E)-3, 2% (Z)-3, <1% (E/Z)-4, 7% 5, 8% 7, <1% 9, <1% (E/Z)-10, 4% 11, 8% 12, 23% 13, 5% 14, 11% 15.

(Z)-3-(1',6'-Epoxy-2',2',6'-trimethylcyclohexyl)acrylsäure-methylester ((Z)-2): GC.-isoliert. – UV. (0,3136 mg in 10 ml): 203 (8200). UV. (4,1 mg in 5 ml): Endabsorption bis 310. – IR.: 3030 w S, 2990 m S, 2970 s S, 2950 s, 2870 m, 1730 s, 1640 m, 1475 w, 1460 m, 1440 m, 1405 m, 1385 m, 1375 m, 1360 m, 1285 w, 1260 w, 1230 m, 1195 s, 1175 s, 1145 w, 1110 m, 1075 w, 1060 w, 1040 w, 1000 m, 950 m, 935 w, 890 w, 870 w. – ¹H-NMR. (Konformerenreinheit ca. 90%, s. auch ¹³C-NMR.): 0,99, 1,00, 1,13 (3 s, 2 H₃C–C(2')), H₃C–C(6''); 1,1–1,9 (m, 6 H); 3,65 (s, COOCH₃); 5,99 (AB-System, J = 11,5, δ_A = 6,09, H–C(3), δ_B = 5,88, H–C(2)). – ¹³C-NMR. (bei RT. z. T. stark verbreiterte Signale; daher Angabe des Koaleszenzspektrums (T = 80°)): 22,3, 25,8, 26,3 (3 qa, 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(6'')); 50,9 (qa, COOCH₃); 17,4, 30,8, 36,5 (3 t); 122,1, 141,9 (2 d, C(2), C(3)); 34,6 (s, C(2'')); 66,7, 70,0 (2 s, C(1'), C(6'')); 165,8 (s, COOCH₃). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 9), 209 (4), 140 (10), 139 (100), 123 (15), 107 (10), 43 (15), 41 (8).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,48 H 8,85%

(E)-3-(1',2',2'-Trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)acrylsäure-methylester ((E)-3): GC.-isoliert. – UV. (0,167 mg in 10 ml): 205 (12000), 227 S (7000). UV. (1,6 mg in 5 ml): 284 S (340), 293 (380), 300 (370), 310 S (300), 320 (150), Endabsorption bis 340. – IR.: 3000 m S, 2965 m S, 2955 s, 2920 m, 2880 m, 1725 s, 1715 s, 1640 m, 1460 m, 1435 m, 1390 w, 1375 m, 1370 m, 1345 w, 1320 m, 1300 s, 1270 s, 1255 m S, 1195 s, 1170 s, 1075 w, 1050 w, 1035 w, 1015 m, 985 w, 940 w, 910 w, 875 w, 845 w. – ¹H-NMR.: 0,98, 0,99, 1,14 (3 s, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2'')); 1,3–2,1 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4'')); 2,1–2,7 (m, 2 H–C(5'')); 3,67 (s, COOCH₃); 6,50 (AB-System, J = 16, δ_A = 7,32, H–C(3), δ_B = 5,67, H–C(2)). – ¹³C-NMR.: 15,7, 24,0, 25,0 (3 qa, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2'')); 51,6 (qa, COOCH₃); 22,0, 35,7, 37,9 (3 t); 121,9, 149,6 (2 d, C(2), C(3)); 41,0 (s, C(2'')); 58,7 (s, C(1'')); 166,5 (s, COOCH₃); 211,3 (s, C(6'')). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 69), 209 (10), 196 (10), 193 (26), 181 (13), 177 (11), 168 (13), 165 (44), 155 (16), 149 (16), 141 (31), 137 (21), 136 (19), 125 (27), 124 (52), 123 (36), 121 (16), 114 (44), 109 (42), 96 (40), 95 (74), 93 (29), 91 (15), 83 (20), 81 (27), 79 (26), 77 (19), 69 (100), 67 (29), 59 (18), 55 (58), 53 (34), 43 (34), 41 (77).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,65 H 9,02%

(Z)-3-(1',2',2'-Trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)acrylsäure-methylester ((Z)-3): GC.-isoliert. – UV. (0,4244 mg in 20 ml): 204 (9300), 240 S (1700). UV. (2,9 mg in 5 ml): Endabsorption bis 320. – IR.: 3050 w, 2980 s, 2950 s, 2920 m, 2880 m, 2860 w S, 1740 s, 1720 s, 1630 m, 1460 m, 1450 m, 1435 s, 1410 w, 1390 m, 1370 m, 1310 m, 1275 m, 1245 m, 1195 s, 1180 s, 1165 m, 1095 w, 1070 w, 1015 w, 1005 w, 925 w. – ¹H-NMR.: 0,84, 1,04, 1,14 (3 s, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2'')); 1,2–2,0 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4'')); 2,0–2,7 (m, 2 H–C(5'')); 3,58 (s, COOCH₃); 6,12 (AB-System, J = 12,5, δ_A = 6,45, H–C(3), δ_B = 5,79, H–C(2)). – ¹³C-NMR.: 15,8, 22,5, 24,3 (3 qa, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2'')); 51,0 (qa, COOCH₃); 23,4, 36,4, 38,3 (3 t); 120,9, 148,5 (2 d, C(2), C(3)); 42,5 (s, C(2'')); 58,1 (s, C(1'')); 165,7 (s, COOCH₃); 209,9 (s, C(6'')). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 51); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei (E)-3.

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,62 H 8,96%

(E)-3-(1'-Acetyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)acrylsäure-methylester ((E)-4): GC-isoliert. - UV. (0,233 mg in 10 ml): 226,5 (9100). UV. (2,8 mg in 5 ml): 292 (190), Endabsorption bis 340. - IR.: 2955 m, 2905 m S, 2870 m, 1725 s, 1705 s, 1645 m, 1465 m S, 1460 m, 1435 m, 1385 w, 1370 m, 1350 m, 1315 s, 1300 s, 1275 m, 1230 m, 1195 s, 1170 s, 1105 w, 1025 w, 1015 w, 995 w. - ¹H-NMR.: 1,02, 1,04 (2 s, 2 H₃C-C(2')), 1,4-2,4 (m, 6 H); 2,08 (s, CH₃CO); 3,70 (s, COOCH₃); 6,45 (AB-System, J = 16, δ_A = 7,17, H-C(3), δ_B = 5,72, H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 24,7, 25,0, 30,1 (3 qa, 2 H₃C-C(2'), CH₃CO); 51,6 (qa, COOCH₃); 19,7, 31,0, 39,5 (3 t); 121,1, 149,4 (2 d, C(2), C(3)); 46,4 C(2'); 66,8 (s, C(1')); 166,4 (s, COOCH₃); 208,3 (s, CH₃CO). - MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, noch sichtbar), 182 (100), 167 (56), 155 (11), 135 (68), 123 (66), 107 (11), 96 (17), 95 (13), 93 (11), 81 (11), 79 (14), 55 (21), 43 (73), 41 (20).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,67 H 9,05%

(Z)-3-(1'-Acetyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)acrylsäure-methylester ((Z)-4): GC-isoliert. - UV. (0,2812 mg in 10 ml): 206,5 (8300), 240 S (2500). UV. (1,5 mg in 10 ml): Endabsorption bis 325. - IR.: 3045 w S, 2960 s, 2910 m S, 2875 m, 1730 s, 1705 s, 1630 m, 1465 m, 1460 m S, 1440 s, 1405 m, 1385 m, 1370 m, 1350 s, 1240 m, 1195 s, 1175 s, 1095 w, 1065 w, 1040 w, 1020 w, 1005 w. - ¹H-NMR.: 0,94, 1,06 (2 s, 2 H₃C-C(2')); 1,4-2,0 (m, 5 H); 2,05 (s, CH₃CO); 2,6-2,9 (m, 1 H); 3,63 (s, COOCH₃); 6,16 (AB-System, J = 12, δ_A = 6,50, H-C(3), δ_B = 5,82, H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 24,3, 25,1, 30,1 (3 qa, 2 H₃C-C(2'), CH₃CO); 51,1 (qa, COOCH₃); 20,4, 34,8, 39,3 (3 t); 121,1, 150,1 (2 d, C(2), C(3)); 45,8 (s, C(2')); 66,0 (s, C(1')); 166,0 (s, COOCH₃); 207,6 (s, CH₃CO). - MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, noch sichtbar); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei (E)-4.

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,32 H 8,98%

(6R*,8S*)-2,2,6-Trimethyl-7-oxabicyclo[4,3,0]non-9-en-8-carbonsäure-methylester (5): Sdp. 70-75°/0,008 Torr. - UV. (0,3386 mg in 10 ml): 203 (6500), 220 S (2900). UV. (1,0 mg in 10 ml): Endabsorption bis 260. - IR.: 2995 m, 2960 m, 2940 s, 2915 m S, 2890 m S, 2865 m, 2845 m, 1765 s, 1735 m, 1650 w, 1460 m, 1435 m, 1385 w, 1370 m, 1365 w, 1340 w, 1320 w, 1290 w, 1265 m, 1240 m, 1210 m, 1195 s, 1180 m, 1135 s, 1100 s, 1040 m, 1020 m, 1005 m, 985 w, 975 w, 960 w, 940 w, 905 w, 875 w, 865 m, 850 w, 835 w. - ¹H-NMR.: 1,12, 1,18, 1,48 (3 s, 2 H₃C-C(2), H₃C-C(6)); 1,1-2,1 (m, 3 CH₂); 3,67 (s, COOCH₃); 4,93, 5,28 (2 d, J = 2, H-C(8), H-C(9)). - ¹³C-NMR.: 25,5, 27,2, 30,4 (3 qa, 2 H₃C-C(2), H₃C-C(6)); 51,7 (qa, COOCH₃); 20,4, 41,4, 41,6 (3 t); 81,2 (d, C(8)); 114,3 (d, C(9)); 34,9 (s, C(2)); 89,5 (s, C(6)); 155,4 (s, C(1)); 172,1 (s, COOCH₃). - MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, noch sichtbar), 209 (2), 182 (7), 166 (11), 165 (100), 109 (15), 107 (10), 95 (53), 69 (10), 55 (13), 43 (22), 41 (12).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,63 H 8,91%

(E)-3-(3',3',7'-Trimethyl-1'-oxa-6'-cyclohepten-2'-yl)acrylsäure-methylester ((E)-6): GC-isoliert. - UV. (0,1764 mg in 10 ml): 207 (18800). UV. (4,15 mg in 2 ml): Endabsorption bis 320. - IR.: 3050 w S, 3025 w S, 2990 w S, 2960 m, 2925 m, 2875 w, 2845 w, 1725 s, 1680 m, 1665 m, 1465 w, 1445 w, 1435 m, 1390 w, 1380 m, 1365 w, 1340 w, 1315 m S, 1300 s, 1275 m, 1260 m, 1235 w, 1200 m, 1195 m, 1165 s, 1160 s, 1100 m, 1085 w, 1040 m, 1030 m, 1010 w, 990 w, 980 m. - ¹H-NMR.: 0,90, 1,02 (2 s, 2 H₃C-C(3')); 1,74 (d-artiges m, w_{1/2} = 4, Kopplung mit H-C(6'), J = 1, H₃C-C(7')); 1,1-2,4 (m, 2 H-C(4'), 2 H-C(5')); 3,68 (s, COOCH₃); 4,37 (X-Teil eines ABX-Systems, J₁ = 5, J₂ = 2, H-C(2')); 4,40-4,55 (m, H-C(6')); 6,40 (AB-Teil eines ABX-Systems, J_{AB} = 16, J_{AX} = 5, J_{BX} = 2, δ_A = 6,82, H-C(3), δ_B = 5,98, H-C(2)). - ¹³C-NMR. (Reinheit ca. 90%; teilweise Zersetzung bei der Aufnahme): 21,1, 23,3, 25,3 (3 qa, 2 H₃C-C(3'), H₃C-C(7')); 51,4 (qa, COOCH₃); 21,7, 40,9 (2 t, C(4'), C(5')); 86,5 (d, C(2')); 104,0 (d, C(6')); 120,9, 145,7 (2 d, C(2), C(3)); 38,3 (s, C(3')); 156,1 (s, C(7')); 166,7 (s, COOCH₃). - MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 47), 192 (28), 182 (12), 181 (16), 155 (14), 154 (12), 151 (15), 149 (28), 142 (13), 139 (44), 135 (11), 125 (23), 123 (40), 122 (16), 121 (38), 113 (11), 111 (60), 110 (29), 109 (25), 108 (13), 107 (55), 106 (10), 98 (74), 95 (67), 94 (37), 93 (29), 91 (14), 83 (26), 82 (14), 81 (31), 80 (12), 79 (51), 77 (14), 71 (25), 69 (12), 67 (18), 59 (11), 55 (38), 53 (19), 43 (100), 41 (35).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,25 H 9,06%

(Z)-3-(3', 3', 7'-Trimethyl-1'-oxa-6'-cyclohepten-2'-yl)acrylsäure-methylester ((Z)-6): GC.-isoliert. – IR.: 3050 w, 3025 w S, 2985 m S, 2965 m, 2960 m S, 2955 m, 2875 m, 2850 m, 1730 s, 1675 m, 1655 m, 1640 w S, 1465 m, 1440 s, 1410 m, 1385 m, 1380 m, 1365 m, 1345 w, 1320 m, 1275 w, 1240 m, 1200 s, 1175 s, 1160 s, 1125 m, 1095 w, 1075 w, 1035 s, 995 m, 950 w, 935 w, 910 w, 880 w, 870 w, 835 w. – ¹H-NMR. (Reinheit ca. 90%): 0,86, 0,96 (2 s, 2 H₃C–C(3')); 1,68 (m, w_{1/2} = 4, H₃C–C(7')); ca. 1,1–2,4 (m, 2 H–C(4'), 2 H–C(5')); 3,67 (s, COOCH₃); 4,4–4,6 (m, H–C(6')); 5,58 (d, J_{AC} = 9, C-Teil eines ABC-Systems, H–C(2')); 5,76 (B-Teil eines ABC-Systems, J_{AB} = 11, H–C(2)); 5,9–6,2 (A-Teil eines ABC-Systems, J_{AB} = 11, J_{AC} = 9, H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 21,4, 22,9, 25,2 (3 qa, 2 H₃C–C(3'), H₃C–C(7')); 51,3 (qa, COOCH₃); 21,7, 41,1 (2 t); 82,2 (d, C(2')); 104,6 (d, C(6')); 119,6, 145,6 (2 d, C(2), C(3)); 38,9 (s, C(3')); 156,0 (s, C(7')); 166,2 (s, COOCH₃). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 45); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei (E)-6.

3-(3', 3', 7'-Trimethyl-1'-oxa-6'-cyclohepten-2'-yliden)propionsäure-methylester (7): GC.-isoliert. – UV. (1,5 mg in 5 ml): Endabsorption bis 260. – IR.: 3090 w, 3055 w, 3030 w S, 2990 m S, 2970 s, 2955 s, 2925 s, 2880 m, 2865 m S, 2850 m, 1745 s, 1680 s, 1640 m, 1475 m, 1460 m, 1455 m S, 1435 s, 1410 w, 1385 s, 1365 m, 1350 m S, 1340 m, 1305 m, 1305 m, 1270 m, 1250 m, 1215 s, 1195 s, 1170 s, 1150 s, 1110 s, 1090 m, 1060 m, 1035 m, 980 m, 880 w. – ¹H-NMR.: 1,13 (2 s überlagert, 2 H₃C–C(3')); 1,3–2,0 (m, 2 H–C(4'), 2 H–C(5')); 1,81 (s, w_{1/2} = 2, H₃C–C(7')); 2,97 (d, J = 6,5, 2 H–C(2)); 3,59 (s, COOCH₃); 4,3–4,5 (t-artiges m, H–C(6')); 5,03 (t, J = 6,5, H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 20,8 (qa, H₃C–C(7')); 27,7 (2 qa überlagert, 2 H₃C–C(3')); 51,7 (qa, COOCH₃); 22,2, 30,9, 40,3 (3 t); 103,8, 104,5 (2 d, C(3), C(6')); 39,9 (s, C(3')); 153,5, 163,7 (2 s, C(2'), C(7')); 172,7 (s, COOCH₃). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 35), 192 (19), 181 (21), 168 (25), 167 (47), 165 (24), 149 (35), 139 (14), 135 (29), 121 (39), 109 (19), 108 (25), 107 (88), 95 (38), 93 (38), 81 (21), 79 (29), 69 (13), 59 (11), 55 (31), 53 (18), 43 (100), 41 (35), 39 (17).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,52 H 9,20%

(1'R*,5'R*,E)-3-(5'-Acetyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)acrylsäure-methylester ((E)-8): GC.-isoliert. – UV. (0,1884 mg in 10 ml): 213 (14800). UV. (7,2 mg in 5 ml): Endabsorption bis 330. – IR.: 3000 w S, 2960 s, 2870 m, 1725 s, 1715 s S, 1655 m, 1460 m, 1435 m, 1390 w, 1370 m, 1355 m, 1315 m S, 1310 m, 1270 m, 1220 m, 1190 m, 1175 m S, 1160 m, 1125 w, 1090 w, 1040 w, 1015 w, 990 w. – ¹H-NMR.: 0,89, 1,03 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 2,04 (s, CH₃CO); 1,4–2,1 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,43 (d × d, t-artig, J₁ = J₂ = 9,5, H–C(1')); 2,8–3,1 (m, H–C(5')); 3,66 (s, COOCH₃); 6,28 (AB-System, J_{AB} = 16, δ_A = 6,75, verdoppelt durch Kopplung mit H–C(1'), J = 9,5, H–C(3), δ_B = 5,81, H–C(2)). – ¹³C-NMR. (Isomerenreinheit ca. 95%): 22,6, 27,4, 29,6 (3 qa, 2 H₃C–C(2'), CH₃CO); 51,3 (qa, COOCH₃); 26,2, 40,8 (2 t); 55,0, 55,7 (2 d); 122,5, 148,2 (2 d, C(2), C(3)); 44,3 (s, C(2')); 166,2 (s, COOCH₃); 208,8 (s, CH₃CO). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 22), 209 (6), 192 (16), 181 (16), 165 (11), 155 (43), 149 (21), 137 (10), 125 (23), 124 (13), 123 (60), 121 (17), 109 (10), 107 (17), 95 (23), 93 (18), 81 (13), 79 (17), 77 (11), 69 (16), 67 (11), 66 (13), 65 (10), 59 (13), 55 (20), 53 (10), 43 (100), 41 (28).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,27 H 8,96%

(1'R*,5'R*,Z)-3-(5'-Acetyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)acrylsäure-methylester ((Z)-8): GC.-isoliert. – IR.: 3025 w S, 2995 w S, 2955 s, 2905 m S, 2870 m, 1720 s, 1715 s, 1640 m, 1460 m, 1440 m, 1415 m, 1390 w, 1370 m, 1360 m, 1315 w, 1260 w S, 1240 m S, 1210 s, 1195 s, 1175 s, 1115 m, 1005 w. – ¹H-NMR.: 0,91, 1,07 (2 s, 2 H₃C–C(2')); ca. 1,3–2,4 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 1,95 (s, CH₃CO); 3,2–3,5 (m, H–C(5')); 3,62 (s, COOCH₃); 3,98 (d × d, J₁ = 8, J₂ = 10, H–C(1')); 5,83 (AB-System, J_{AB} = 12, δ_A = 5,91, verdoppelt durch Kopplung mit H–C(1'), J = 10, H–C(3), δ_B = 5,76, H–C(2)). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 25); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei (E)-8.

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,44 H 8,83%

(1'R*,5'S*,Z)-3-(5'-Acetyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)acrylsäure-methylester (9): GC.-isoliert. – UV. (0,2502 mg in 10 ml): 212 (11100). UV. (6,1 mg in 5 ml): Endabsorption bis 330. – IR.: 3035 w S, 3000 w S, 2955 s, 2865 m, 1725 s, 1715 s S, 1645 m, 1460 m, 1435 s, 1410 m, 1385 w, 1370 m, 1360 m, 1295 w, 1260 w S, 1245 m, 1210 m, 1190 s, 1175 s, 1060 w, 1035 w, 1005 w S, 995 w, 925 w, 905 w, 885 w, 845 w. – ¹H-NMR.: 0,88, 1,01 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 2,01 (s, CH₃CO); 1,4–2,1 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,5–2,85 (m, H–C(5')); 3,66 (s, COOCH₃); 3,78 (d × d, t-artig, J₁ = 9,5, J₂ = 10; überlagert durch s bei 3,66; erscheint in C₆D₆ als separiertes d × d, t-artig, bei 3,97; H–C(1')); 5,91 (AB-System, J_{AB} = 10,5, δ_A = 6,01, verdoppelt durch Kopplung mit H–C(1'), J = 10, H–C(3),

$\delta_B = 5,82$, H–C(2)). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 22,4, 27,5, 28,3 (3 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$, CH_3CO); 51,0 (*qa*, COOCH_3); 25,7, 41,2 (2 *t*); 50,7, 57,9 (2 *d*); 121,2, 149,1 (2 *d*, C(2), C(3)); 45,5 (*s*, C(2')); 166,1 (*s*, COOCH_3); 209,4 (*s*, CH_3CO). – MS. : 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 27); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei (E)-8.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,52 H 9,04%

(Z)-3-(5'-Acetyl-2', 2'-dimethylcyclopentyliden)propionsäure-methylester ((Z)-10): GC.-isoliert. – UV. (4,8 mg in 5 ml): 285 (64). – IR.: 3000 w S, 2955 s, 2865 m, 1745 s, 1715 s, 1460 m, 1435 m, 1385 w, 1355 m, 1325 m, 1295 m, 1255 m, 1195 m, 1165 s, 1110 w, 1015 w, 990 w, 940 w, 840 w. – $^1\text{H-NMR.}$ (Reinheit ca. 95%): 1,09 (2 s, überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$); 1,4–2,1 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,08 (s, CH_3CO); 2,81 (*d*, schwach verbreitert durch homoallylische Kopplung mit H–C(5'), $J = 7,5$, 2 H–C(2)); 3,4–3,6 (m, überlagert durch s bei 3,62, H–C(5')); 3,62 (s, COOCH_3); 5,49 (*t*, verdoppelt, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 2$, H–C(3)). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 27,7, 28,3, 29,1 (3 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$, CH_3CO); 51,8 (*qa*, COOCH_3); 27,3, 34,9, 40,5 (3 *t*); 56,3 (*d*, C(5')); 114,9 (*d*, C(3)); 43,3 (*s*, C(2')); 152,6 (*s*, C(1')); 172,2 (*s*, COOCH_3); 208,8 (*s*, CH_3CO). – MS. : 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 12), 192 (33), 181 (13), 167 (51), 165 (13), 149 (26), 135 (30), 122 (13), 121 (31), 109 (10), 108 (19), 107 (86), 95 (18), 93 (33), 91 (20), 79 (23), 77 (12), 59 (10), 55 (12), 43 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,48 H 9,01%

(E)-3-(5'-Acetyl-2', 2'-dimethylcyclopentyliden)propionsäure-methylester ((E)-10): GC.-isoliert. – UV. (0,3464 mg in 10 ml): 203,5 (6200), 246 (580). UV. (4,4 mg in 5 ml): 290 (117), 297 (111), 306 S (88), 217 S (40), Endabsorption bis 350. – IR.: 3000 w S, 2960 s, 2905 m S, 2875 m, 1745 s, 1715 s, 1460 m, 1435 m, 1420 w S, 1385 w, 1365 m, 1355 m, 1320 m, 1300 m, 1255 m, 1235 m, 1195 m, 1165 s, 1125 w, 1095 w, 1035 w, 1015 w, 990 w, 945 w, 880 w, 840 w. – $^1\text{H-NMR.}$ (Reinheit ca. 95%): 1,18 (2 s, überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$); 1,4–2,1 (m, 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 2,12 (s, CH_3CO); 3,16 ($d \times d$, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 1,5$ homoallylische Kopplung mit H–C(5'), 2 H–C(2)); 3,25–3,55 (br. m, H–C(5')); 3,65 (s, COOCH_3); 5,46 (verdoppeltes *t*, $J_1 = 7,5$, $J_2 = 2$, H–C(3)). – $^{13}\text{C-NMR.}$ (Reinheit ca. 95%): 27,5, 27,6, 28,1 (3 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$, CH_3CO); 51,9 (*qa*, COOCH_3); 26,8, 33,5, 43,6 (3 *t*); 61,1 (*d*, C(5')); 116,5 (*d*, C(3)); 42,1 (s, C(2')); 151,5 (s, C(1')); 172,2 (s, COOCH_3); 209,4 (s, CH_3CO). – MS. : 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 11); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei (Z)-10.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,47 H 8,90%

5,5-Dimethyl-9-oxo-2,3-decadiensäure-methylester (11): GC.-isoliert. – UV. (0,1462 mg in 10 ml): 211 (11800). UV. (1,6 mg in 5 ml): Endabsorption bis 310. – IR.: 3025 w S, 2965 m, 2905 m, 2870 m, 2850 w, 1965 m, 1725 s, 1470 m, 1460 m, 1450 m, 1440 m, 1405 m, 1385 w, 1365 m, 1360 m S, 1315 w, 1275 m S, 1265 s, 1225 m S, 1190 m, 1160 s, 1115 w, 1085 w, 1030 m, 995 w, 910 w, 875 m, 840 w. – $^1\text{H-NMR.}$ (Reinheit ca. 95%): 1,08 (2 s, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(5)$); 1,2–1,8 (m, 2 H–C(6), 2 H–C(7)); 2,06 (s, 3 H–C(10)); 2,25–2,45 (*t*-artiges m, 2 H–C(8)); 3,67 (s, COOCH_3); 5,48 (*AB*-System, $J = 6$, $\delta_A = 5,53$, $\delta_B = 5,44$, H–C(2), H–C(4)). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 27,4, 27,8, 29,8 (3 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(5)$, C(10)); 51,8 (*qa*, COOCH_3); 19,1, 42,4, 44,0 (3 *t*); 89,2, 105,1 (2 *d*, C(2), C(4)); 35,7 (s, C(5)); 166,4 (s, COOCH_3); 208,4, 210,7 (2 s, C(3), C(9)). – MS. : 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, 10), 209 (5), 192 (11), 155 (11), 149 (27), 140 (12), 139 (31), 125 (10), 123 (16), 121 (13), 109 (21), 107 (29), 95 (11), 93 (13), 91 (12), 85 (16), 81 (15), 79 (25), 77 (12), 69 (36), 67 (11), 59 (18), 55 (18), 53 (11), 43 (100), 41 (29).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,48 H 8,87%

2-(1',1'-Dimethyl-5'-oxohexyl)-2-cyclopropencarbonsäure-methylester (12): Sdp. 95°/0,01 Torr. – UV. (3,5 mg in 5 ml): Endabsorption bis 310. – IR.: 3150 w, 3020 w S, 2965 s, 2955 s S, 2905 m S, 2870 m S, 2845 w S, 1790 w, 1725 s, 1470 m, 1460 m, 1450 m, 1435 s, 1410 w, 1385 w, 1365 m, 1345 m, 1250 m, 1195 s, 1175 s, 1030 m, 1010 m, 990 m, 955 m. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,16 (2 s, überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(1')$); 1,2–1,7 (m, 2 H–C(2'), 2 H–C(3')); 2,05 (s, 3 H–C(6')); 2,06 (*d*, überlagert durch s bei 2,05, 1 = 2, H–C(1)); 2,24–2,42 (*t*-artiges m, 2 H–C(4')); 3,58 (s, COOCH_3); 6,22 (*d*, $J = 2$, H–C(3)); Einstrahlung bei 2,06 ergibt ein s bei 6,22). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 25,8 (2 *qa*, überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(1')$); 29,8 (*qa*, C(6')); 51,3 (*qa*, COOCH_3); 19,0, 40,2, 43,9 (3 *t*); 19,4 (*d*, C(1)); 92,6 (*d*, C(3)); 34,4 (s, C(1')); 122,0 (s, C(2)); 176,6 (s, COOCH_3); 208,1 (s, C(5')). – MS. : 224 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$, noch sichtbar), 209 (4), 166 (11), 165 (26), 151 (12), 140 (10), 139 (70), 135 (13), 134 (14), 125 (10), 107 (81), 106 (30), 105 (11), 93 (17), 91 (30), 79 (28), 77 (13), 69 (11), 59 (11), 55 (13), 53 (11), 43 (100), 41 (26), 39 (15).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,45 H 8,89%

1,5,5-Trimethyl-9-oxabicyclo[4.2.1]non-6-en-8-carbonsäure-methylester (13): Sdp. 50–55°/0,006 Torr. – UV. (0,5626 mg in 10 ml): 220 (4700). UV. (8,9 mg in 5 ml): Endabsorption bis 260. – IR.: 3120 w, 3030 w s, 2980 m s, 2965 m, 2955 m, 2940 m, 2920 m, 2875 m, 2860 m, 2845 m, 1740 s, 1640 m, 1470 m, 1450 m, 1435 m, 1385 m s, 1380 m, 1365 m, 1345 w s, 1335 m s, 1305 w, 1280 m, 1265 m, 1245 m, 1220 m, 1200 m, 1195 m s, 1165 s, 1140 m, 1095 m, 1080 m, 1060 m, 1020 m, 1000 w, 960 w, 950 m, 945 w, 930 w, 895 w, 880 m. – ¹H-NMR.: 1,03, 1,10 (2 s, 2 H₃C–C(5)); 1,47 (s, H₃C–C(1)); 1,1–1,7 (m, 6 H); 3,62 (s, COOCH₃); 3,77, 4,97 (2 d, J = 1,5, H–C(7), H–C(8)). – ¹³C-NMR.: 23,4, 24,9, 25,4 (3 qa, 2 H₃C–C(5), H₃C–C(1)); 51,6 (qa, COOCH₃); 23,7, 38,0, 40,4 (3 t, C(2), C(3), C(4)); 56,2 (d, C(8)); 104,5 (d, C(7)); 39,2 (s, C(5)); 94,7 (s, C(1)); 166,7 (s, C(6)); 171,8 (s, COOCH₃). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 79), 209 (7), 192 (18), 183 (100), 177 (30), 167 (13), 165 (38), 149 (25), 147 (14), 141 (18), 140 (17), 139 (79), 136 (16), 135 (16), 127 (17), 123 (34), 122 (33), 121 (42), 109 (38), 108 (20), 107 (44), 98 (38), 95 (38), 94 (47), 93 (30), 91 (20), 85 (25), 83 (29), 81 (31), 79 (52), 77 (18), 71 (21), 70 (21), 69 (26), 67 (35), 55 (27), 53 (16), 43 (66), 41 (49).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,51 H 8,86%

3,3,7-Trimethyl-2-oxobicyclo[5.1.0]octan-8-carbonsäure-methylester (14): Sdp. 65–70°/0,006 Torr. – UV. (4,6 mg in 5 ml): 286 (68). – IR.: 2965 m, 2955 m, 2930 m, 2910 m s, 2870 m, 1735 s, 1710 s, 1460 m, 1440 m, 1390 m, 1385 m, 1360 m, 1345 m, 1330 m, 1305 m, 1280 m, 1255 s, 1235 m, 1215 m, 1195 m, 1170 s, 1155 m, 1120 w, 1100 w, 1080 m, 1065 m, 1050 w, 1000 w, 955 m, 910 m, 895 w, 870 w, 860 w. – ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 0,94, 1,03, 1,11 (3 s, 2 H₃C–C(3), H₃C–C(7)); ca. 1,0–2,1 (m, 6 H); 2,50 (AB-System, J = 8, δ_A = 2,73, δ_B = 2,27, H–C(1), H–C(8)); 3,63 (s, COOCH₃). – ¹³C-NMR. (Reinheit ca. 90%): 20,3, 22,4, 28,8 (3 qa, 2 H₃C–C(3), H₃C–C(7)); 51,9 (qa, COOCH₃); 23,6, 30,8, 40,5 (3 t, C(4), C(5), C(6)); 35,3, 41,9 (2 d, C(1), C(8)); 30,8 (s, C(7)); 48,2 (s, C(3)); 170,0 (s, COOCH₃); 205,2 (s, C(2)). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 45), 209 (4), 196 (9), 192 (11), 181 (10), 168 (10), 167 (20), 165 (13), 154 (39), 149 (20), 147 (10), 141 (10), 139 (11), 138 (14), 137 (10), 127 (16), 126 (13), 125 (11), 123 (11), 122 (16), 121 (22), 114 (11), 109 (44), 108 (14), 107 (21), 95 (36), 93 (21), 87 (11), 82 (13), 81 (39), 79 (24), 77 (11), 70 (13), 69 (100), 68 (20), 67 (26), 59 (11), 55 (29), 53 (19), 43 (16), 41 (60).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,54 H 8,83%

5,5-Dimethyl-4,9-dioxodecansäure-methylester (15): Sdp. 100–110°/0,01 Torr. – UV. (5,6 mg in 5 ml): 285 (56). – IR.: 2970 m, 2955 m, 2940 m s, 2915 m s, 2880 w s, 2855 w s, 1745 s, 1720 s, 1710 s, 1470 m, 1440 m, 1410 m, 1390 m, 1365 m, 1360 m s, 1330 w, 1230 m, 1210 m, 1175 s, 1085 m, 1025 w, 1015 w s, 980 w, 960 w, 845 w. – ¹H-NMR.: 1,11 (2 s, überlagert, 2 H₃C–C(5)); 1,25–1,55 (m, 2 H–C(6), 2 H–C(7)); 2,02 (s, 3 H–C(10)); 2,2–2,8 (m, 2 H–C(2), 2 H–C(3), 2 H–C(8)); 3,59 (s, COOCH₃). – ¹³C-NMR.: 24,4 (2 qa, überlagert, 2 H₃C–C(5)); 29,7 (qa, C(10)); 51,5 (qa, COOCH₃); 18,9, 27,8, 31,8, 39,3, 43,6 (5 t); 47,2 (s, C(5)); 173,2 (s, COOCH₃); 208,0 (s, C(9)); 213,3 (s, C(4)). – MS.: 242 (M⁺, C₁₃H₂₂O₄, noch sichtbar), 158 (12), 127 (15), 126 (10), 115 (100), 109 (54), 71 (10), 69 (37), 55 (12), 43 (36), 41 (15).

C₁₃H₂₂O₄ (242,31) Ber. C 64,44 H 9,15% Gef. C 64,05 H 9,05%

2.1.4. In Acetonitril/Wasser. Die Lösung von 100 mg (0,45 mmol) (*E*)-**2** in 10 ml Acetonitril/Wasser 3 : 1 wurde in der Anordnung III (Quarz, Lampe A) bis zu ca. 90proz. Umsatz bestrahlt. Die ¹H-NMR.- und GC-Analyse (SE-30, 185°) ergab als Produktverteilung 85% **15** und 5% (*Z*)-**2**.

2.1.5. In 2-Propanol. Die Lösung von 650 mg (2,9 mmol) (*E*)-**2** in 60 ml 2-Propanol wurde unter Zusatz von wasserfreiem Na₂CO₃ in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz 90%). Die Säulenchromatographie des Rohgemisches in Hexan/Äther/Cyclohexan 5 : 1 : 1 ergab 8% **5**, 15% **12**, 10% **15**²⁰, 46% **16** und Spuren von **11**. – 3-(7'-Isopropoxy-3', 3', 7'-trimethyl-1'-oxacyclohept-2'-yliden)propion-säure-methylester (**16**): Sdp. 70°/0,01 Torr. – UV. (0,84 mg in 20 ml): Endabsorption bis 240. – IR.: 2970 s, 2950 s, 2935 s s, 2905 m s, 2865 m, 2840 w, 1740 s, 1655 w, 1475 w s, 1465 m s, 1460 m, 1450 m, 1435 m, 1410 w, 1380 m, 1375 m, 1345 m, 1300 m, 1295 m, 1250 m, 1240 m, 1205 m, 1185 s, 1165 s, 1105 s, 1075 m, 1050 s, 1030 m, 990 s, 960 m, 910 w, 870 w. – ¹H-NMR.: 1,09, 1,41 (3 s, 2 s überlagert

²⁰) Im Photolyse-Rohprodukt konnte **15** nicht nachgewiesen werden.

bei 1,09, 2 H₃C-C(3'), H₃C-C(7''); 1,11, 1,20 (2 d, *J* = 6,5 (CH₃)₂CH; ca. 1,1-1,7 (m, 2 H-C(4'); 2 H-C(5'), 2 H-C(6'')); 3,03 (d, *J* = 7, 2 H-C(2)); 3,58 (s, COOCH₃); 4,17 (m, *J* = 6,5, (CH₃)₂CH: 4,98 (t, *J* = 7, H-C(3)). - ¹³C-NMR.: 24,6, 25,9, 28,7, 29,1 (5 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 24,6, 2 H₃C-C(3'), H₃C-C(7')), (CH₃)₂CH); 51,6 (*qa*, COOCH₃); 18,7, 32,0, 37,81, 41,4 (4 *t*); 64,7 (d, (CH₃)₂CH); 105,5 (d, C(3)); 39,4 (s, C(3')); 105,1 (s, C(7'')); 161,6 (s, C(2'')); 173,1 (s, COOCH₃). - MS.: 284 (M⁺, C₁₆H₂₈O₄, 4), 269 (noch sichtbar), 241 (2), 158 (33), 127 (22), 126 (100), 125 (12), 115 (26), 111 (12), 109 (18), 100 (14), 85 (11), 84 (42), 71 (34), 69 (27), 59 (12), 58 (12), 55 (20), 43 (41), 41 (27).

C₁₆H₂₈O₄ (284,38) Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,63 H 10,04%

2.1.6. In Methanol. Die Lösung von 705 mg (3,1 mmol) (E)-2 in 70 ml Methanol (Uvasol, Merck) wurde 3½ Std. unter Zusatz von wasserfreiem Na₂CO₃ in der Anordnung I bestrahlt (Umsatz von (E)-2 ca. 100%). Die Säulenchromatographie des Rohproduktes in Hexan/Äther/Cyclohexan 5 : 1 : 1 ergab 540 mg (68%) 17, 13% (Z)-2 sowie 7% (E)-3. 3-(7'-Methoxy-3',3',7'-trimethyl-1'-oxacyclohept-2'-yliden)propionsäure-methylester (17): Sdp. 85-90°/0,02 Torr. - UV. (4,7 mg in 5 ml): Endabsorption bis 260. - IR.: 2995 m, 2960 s S, 2955 s, 2940 s S, 2910 m, 2870 m S, 2845 w, 2830 w, 1745 s, 1670 w, 1475 m S, 1460 m, 1450 m, 1435 m, 1410 w, 1385 m, 1380 m, 1360 w, 1350 m, 1310 m S, 1300 m, 1280 m, 1250 m, 1225 m, 1195 s, 1185 s, 1165 s, 1130 m, 1100 s, 1085 m, 1080 m S, 1060 s, 1045 s, 1020 m, 990 m, 980 w S, 965 m, 925 w, 915 w, 895 w. - ¹H-NMR.: 1,03, 1,11, 1,39 (3 s, 2 H₃C-C(3'), H₃C-C(7'')); ca. 1,2-1,9 (m, 2 H-C(4'), 2 H-C(5'), 2 H-C(6'')); 3,01 (d, *J* = 7, 2 H-C(2)); 3,32, 3,58 (2 s, CH₃O-C(7'), COOCH₃); 5,07 (t, *J* = 7, H-C(3)). - ¹³C-NMR.: 22,1, 28,1 (3 *qa*, 2 *qa*, überlagert bei 28,1, 2 CH₃-C(3'), CH₃-C(7'')); 49,3, 51,5 (2 *qa*, CH₃O-C(7'), COOCH₃); 19,2, 31,3, 36,6, 41,7 (4 *t*); 106,2 (d, C(3)); 39,1 (s, C(3')); 105,0 (s, C(7'')); 160,6 (s, C(2'')); 173,0 (s, COOCH₃). - MS.: 256 (M⁺, C₁₄H₂₄O₄, noch sichtbar), 241 (noch sichtbar), 225 (10), 224 (8), 158 (62), 126 (69), 115 (26), 109 (11), 107 (10), 99 (21), 98 (100), 85 (71), 72 (41), 69 (50), 59 (13), 55 (44), 43 (26), 41 (32).

C₁₄H₂₄O₄ (256,33) Ber. C 65,59 H 9,44% Gef. C 65,43 H 9,47%

2.1.7. In Acetonitril-d₃. Die Lösung von 60 mg (0,27 mmol) (E)-2 in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Anordnung IV bis zu ca. 80proz. Umsatz bestrahlt. Bei der ¹H-NMR.-Analyse des Photolyseverlaufes konnte nur die Bildung von (Z)-2, (E)-3, 5 und 12 beobachtet werden.

2.2. Triplettsensibilisierung von (E)-2. 2.2.1. Photolyse von (E)-2 in Aceton mit Licht von λ ≥ 280 nm. Die Lösung von 2,24 g (10,0 mmol) (E)-2 in 220 ml Aceton wurde in der Anordnung II bestrahlt (Umsatz ca. 85%). Die Säulenchromatographie in Hexan/Äther/Cyclohexan 5 : 3 : 2 des Rohproduktes lieferte Mischfraktionen, deren ¹H-NMR.-spektroskopische und GC.-Analyse (SE-30, 165°) als Produktverteilung²¹⁾ ergab: 3% (Z)-2, 30% (E)-3, 12% (Z)-3, 9% (E)-4, 6% (Z)-4, 20% 5 und 10% 18.

2.2.2. In Aceton-d₆. Die Lösung von 53 mg (0,23 mmol) (E)-2 in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in der Anordnung III bis zu ca. 90proz. Umsatz von (E)-2 bestrahlt. Die ¹H-NMR.-Analyse des Photolyseverlaufes zeigt nur die Bildung von (Z)-2 und 5.

2.2.3. Photolyse von (E)-2 in Gegenwart von Acetophenon (λ ≥ 280 nm). Die Lösung von 2,24 g (10,0 mmol) (E)-2 wurde in 220 ml Benzol unter Zusatz von 7,2 g (60 mmol) Acetophenon in der Anordnung V bestrahlt (Umsatz ca. 90%). Die Aufarbeitung erfolgte wie in 2.2.1: 8% 5, 27% (E)-3, 20% (Z)-3, 20% (E)-4, 5% (Z)-4, 3% 19, 3% 18 sowie Spuren von (Z)-2. 6-Hydroxy-1,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[4.4.0]dec-4-en-3-on (18): Smp. 126-128°. - IR. (CHCl₃): 3620 w, 3440 w br., 3040 w, 3000 m S, 2990 m S, 2950 m, 2925 m S, 2880 m, 2865 w, 1720 s, 1630 w, 1485 w, 1460 w, 1430 w, 1380 m, 1370 m, 1315 m, 1270 m, 1140 m, 1100 m, 1065 m, 1055 m S, 1005 m, 990 m, 980 m, 960 m, 890 w, 855 w, 835 m, 820 m. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,99, 1,04 (2 s, 2 H₃C-C(7)); 1,41 (s, H₃C-C(1)); 1,05-2,05 (m, 6H); 1,94 (s, HO-C(6)); 6,37 (AB-System, *J* = 10, δ_A = 6,63, δ_B = 6,11, H-C(4), H-C(5)). - ¹³C-NMR.: 23,9, 24,7, 26,5 (3 *qa*, H₃C-C(1), 2 H₃C-C(7)); 17,5, 34,3 (3 *t*, 2 *t* überlagert bei 34,3, C(8), C(9), C(10)); 120,6, 149,6 (2 d, C(4), C(5)); 38,3 (s, C(7)); 74,2, 85,1 (2 s, C(1), C(6)); 164,9 (s, C(3)). - MS.: 210 (M⁺, C₁₂H₁₈O₃, 3), 195 (3), 192 (6), 141 (19), 136 (14), 126 (12), 125 (100), 123 (29), 109 (11), 95 (10), 69 (16), 55 (15), 43 (29), 41 (21).

2.3. Photolysen von (Z)-2. 2.3.1. Mit Licht von λ = 254 nm. Die Lösung von 33,6 mg (0,15 mmol) (Z)-2 in 0,3 ml CD₃CN wurde in der Anordnung IV bestrahlt und der Photolyseverlauf ¹H-NMR.-

²¹⁾ Die Produkte liessen sich ¹H-NMR.-spektroskopisch im Photolyse-Rohprodukt nachweisen.

spektroskopisch verfolgt. Zunächst wurde nur (*E*)-**2** gebildet. Bei 40proz. Umsatz von (*Z*)-**2** lag dann das Produktenbild der Photolyse von (*E*)-**2** vor (vgl. 2.1.7).

2.3.2. In Aceton- d_6 mit Licht von $\lambda = 280$ nm. Die Lösung von 32,4 mg (0,14 mmol) (*Z*)-**2** in 0,5 ml Aceton- d_6 wurde in der Anordnung V bestrahlt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle zeigte rasche (*Z/E*)-Isomerisierung zu (*E*)-**2**; beim Vorliegen eines (1 : 1)-Gemisches der Isomeren trat die Bildung von **5** auf (vgl. auch 2.2.1).

2.4. Triplettsensibilisierung von (*E*)- bzw. (*Z*)-**3**. Die Lösungen von 29,2 mg (0,13 mmol) (*E*)-**3** in 0,5 ml Aceton- d_6 und 24,0 mg (0,11 mmol) (*Z*)-**3** in 0,4 ml Aceton- d_6 wurden parallel in der Anordnung V bestrahlt. Der $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zufolge lag in beiden Proben nach 3 Std. ein Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**3** im Verhältnis von ca. 2 : 3 vor.

2.5. Photolyse von (*E*)- bzw. (*Z*)-**6** mit Licht von $\lambda = 254$ nm. a) Die Lösung von 11,0 mg (0,05 mmol) (*E*)-**6** in 0,3 ml CD_3CN wurde analog zu 2.1.1 bestrahlt. Bei quantitativem Reaktantumsatz lag der GC.-Analyse (*SE-30*, 175°) zufolge als Produktverteilung vor: 45% (*E*)-**8** (Epimerengemisch), 25% (*Z*)-**8**, 15% **9** sowie Spuren von (*E/Z*)-**10**. b) Die Lösung von 13,5 mg (0,06 mmol) (*Z*)-**6** in 0,3 ml CD_3CN wurde wie unter a) bestrahlt und analysiert. Produktverteilung: 27% (*Z*)-**8**, 35% **9**, 35% (*E/Z*)-**10** sowie Spuren von (*E*)-**8**.

2.6. Photolysen von (*E*)-**8** mit Licht von $\lambda = 254$ nm. 2.6.1. In Pentan. Die Lösung von 150 mg (0,67 mmol) (*E*)-**8** in 10 ml Pentan wurde 15 Std. in der Anordnung III (Quarz, Lampe A) bestrahlt (Umsatz 100%). Die GC.-Analyse (*SE-30*, 165°) des Rohproduktes ergab als Produktverteilung 50% (*Z*)- und 40% (*E*)-**10**.

2.6.2. In Acetonitril- d_3 . Die Bestrahlung einer Lösung von 22,3 mg (0,1 mmol) (*E*)-**8** in 0,5 ml CD_3CN analog zu 2.1.7 zeigte zunächst Isomerisierung zu (*Z*)-**8**. Bei vollständiger Umsetzung von (*E/Z*)-**8** lag ein (1 : 1)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** vor.

2.7. Photolyse von (*Z*)-**8** mit Licht von $\lambda = 254$ nm. Die Lösung von 15,0 mg (0,07 mmol) (*Z*)-**8** in 0,5 ml CD_3CN wurde wie in 2.1.7 bestrahlt. Bei 90proz. Umsatz lag ein (1,5 : 1)-Gemisch von (*E/Z*)-**10** vor.

2.8. Photolysen von **13** mit Licht von $\lambda = 254$ nm. 2.8.1. In Pentan. Die Lösung von 99 mg (0,44 mmol) **13** in 10 ml Pentan wurde $3\frac{1}{2}$ Std. analog zu 2.6.1 bestrahlt (Umsatz 95%). Die Säulenchromatographie des Rohproduktes in Hexan/Äther/Cyclohexan 5 : 1 : 1 ergab 47 mg (47%) **14**.

2.8.2. In Acetonitril- d_3 . Die Bestrahlung (analog 2.8.1) einer Lösung von 50 mg (0,22 mmol) **13** in 0,5 ml CD_3CN ergab bei 95proz. Umsatz 75% **14**.

3. Weitere Versuche. – 3.1. Hydrierungen. 3.1.1. Von (*Z*)-**2**. Die Lösung von 60 mg (0,27 mmol) (*Z*)-**2** in 2 ml Äthanol wurde mit 6 mg 10proz. Pd/CaCO₃ versetzt, 2 Std. unter H₂ gerührt, durch *Celite* filtriert und eingedampft, wobei quantitativ **22** anfiel.

3.1.2. Von (*E*)-**2**. Die Lösung von 224 mg (1,0 mmol) (*E*)-**2** in 5 ml Äthanol ergab unter den Bedingungen von 3.1.1 ein Gemisch. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes in Hexan/Cyclohexan/Aceton 5 : 2 : 1 lieferte 150 mg (70%) 3-(1',6'-Epoxy-2',2',6'-trimethyl-cyclohexyl)propionsäuremethylester (**22**): Sdp. 70–75°/0,005 Torr. – IR.: 3000 w S, 2950 m, 2870 w, 2850 w S, 1740 s, 1475 w, 1460 w, 1445 w, 1435 m, 1425 w S, 1385 w, 1380 w, 1365 w, 1305 w, 1285 w, 1265 w, 1240 w, 1190 m, 1170 m, 1110 w, 1070 w, 1060 w S, 1015 w, 995 w, 985 w, 885 w, 870 w. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,01, 1,05 1,22 (3 s, 2 H₃C–C(2')), H₃C–C(6''); ca. 1,1–2,0 (m, 8 H); 2,15–2,45 (m, 2 H–C(2)); 3,60 (s, COOCH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 21,7, 24,8, 25,7 (3 qa, 2 H₃C–C(2')), H₃C–C(6''); 51,3 (qa, COOCH₃); 17,0, 23,4, 30,1, 31,2, 35,7 (5 t); 34,5 (s, C(2')); 63,5, 68,4 (2 s, C(1'), C(6')); 173,5 (s, COOCH₃). – MS.: 226 (*M*⁺, C₁₃H₂₂O₃, 1) 211 (4), 208 (4), 195 (11), 194 (8), 168 (50), 156 (42), 139 (31), 136 (25), 125 (61), 124 (33), 115 (68), III (100), 109 (60), 99 (29), 96 (56), 95 (67), 93 (44), 83 (29), 82 (29), 81 (36), 79 (22), 74 (19), 71 (31), 69 (44), 67 (33), 59 (21), 55 (69), 43 (97), 41 (64).

C₁₃H₂₂O₃ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,99 H 9,78%

3.1.3. Von (*E*)- bzw. (*Z*)-**3**. Aus 40 mg (0,18 mmol) (*E*)-**3** bzw. 92 mg (0,41 mmol) (*Z*)-**3** wurde nach 3.1.1 quantitativ 3-(1',2',2'-Trimethyl-6'-oxo-1'-cyclohexyl)propionsäuremethylester (**23**) erhalten (GC.-isoliert). – UV. (6,6 mg in 5 ml): 293 (27). – IR.: 3020 w S, 2995 m S, 2970 s S, 2950 s, 2920 m, 2875 m, 2845 w S, 1740 s, 1705 s, 1465 m, 1455 m S, 1435 m, 1395 w, 1375 m, 1365 m, 1350 w, 1320 w S, 1310 m S, 1295 m, 1275 w, 1235 m, 1195 m, 1170 m, 1110 w S, 1100 w, 1075 w, 1050 w, 1020 w, 990 w, 935 w. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,88, 0,93, 0,98 (3 s, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2')); 1,3–2,4 (m, 10 H); 3,60 (s, COOCH₃). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 14,7, 24,3, 24,4 (3 qa, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2')); 51,5 (qa, COOCH₃); 22,2,

28,7, 29,5, 35,5, 38,0 (5 t); 40,6 (s, C(2')); 54,5 (s, C(1')); 173,8 (s, COOCH₃); 215,2 (s, C(6')). – MS.: 226 (*M*⁺, C₁₃H₂₂O₃, 37), 195 (23), 194 (14), 179 (9), 170 (14), 153 (96), 140 (51), 139 (21), 138 (37), 135 (16), 126 (51), 125 (74), 111 (42), 109 (17), 99 (18), 98 (32), 97 (65), 96 (28), 95 (33), 83 (70), 81 (25), 69 (100), 67 (19), 55 (72), 43 (44), 41 (93).

C₁₃H₂₂O₃ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,82 H 9,61%

3.1.4. Von (E)- bzw. (Z)-4. Aus 27 mg (0,12 mmol) (E)-4 bzw. 6,7 mg (0,03 mmol) (Z)-4 wurde nach 3.1.1 quantitativ 3-(*l*'-Acetyl-2', 2'-dimethylclopentyl)propionsäure-methylester (**24**) erhalten; GC.-isoliert. – UV. (8,1 mg in 5 ml): 210 S (90), 295 (26). – IR.: 3025 w S, 2975 s S, 2960 s, 2910 m S, 2880 m, 1745 s, 1700 s, 1465 m, 1435 m, 1425 w S, 1390 w, 1370 m, 1355 m, 1295 m, 1195 s, 1175 s, 1110 w, 1060 w, 1030 w, 995 w, 965 w. – ¹H-NMR.: 0,86, 1,12 (2 s, 2 H₃C–C(2')); 1,3–2,4 (m, 10 H); 2,06 (s, CH₃CO); 3,60 (s, COOCH₃). – ¹³C-NMR.: 24,1, 26,0, 29,0 (3 *qa*, 2 H₃C–C(2'), CH₃CO); 51,6 (*qa*, COOCH₃); 19,7, 28,3, 29,9, 30,5, 40,4 (5 t); 44,7 (s, C(2')); 63,6 (s, C(1')); 173,6 (s, COOCH₃); 212,2 (s, CH₃CO). – MS.: 226 (*M*⁺, C₁₃H₂₂O₃, noch sichtbar), 195 (8), 183 (53), 167 (10), 157 (22), 151 (68), 138 (10), 133 (14), 125 (96), 123 (29), 109 (97), 107 (20), 99 (19), 97 (47), 95 (28), 85 (10), 81 (27), 69 (17), 67 (23), 55 (34), 53 (12), 43 (100), 41 (32).

C₁₃H₂₂O₃ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 69,07 H 9,85%

3.1.5. Von **12**. Die Lösung von 245 mg (1,09 mmol) **12** in 5 ml Äthanol wurde mit 25 mg PtO₂-Katalysator versetzt, 1 Std. bei 0° unter H₂ gerührt und wie in 3.1.1 aufgearbeitet. Laut GC.-Analyse (SE-30, 185°) lagen zwei Hauptprodukte im Verhältnis 7 : 3 vor. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes in Hexan/Äther/Cyclohexan 3 : 2 : 1 lieferte 141 mg **37** (57%) und 53 mg **38** (21%). 2-(*l*', *l*'-Dimethyl-5'-oxohexyl)cyclopropancarbonsäure-methylester (**37**): GC.-isoliert. – UV. (4,8 mg in 5 ml): 215 (140), 283 (24). – IR.: 3090 w, 3015 w S, 2990 m S, 2955 s, 2900 m, 2875 m S, 2850 w, 1735 s, 1720 s, 1460 m S, 1440 m, 1410 w, 1390 m, 1365 m, 1195 s, 1170 s, 1105 w, 1095 w S, 1065 w, 1050 w, 945 w, 915 w. – ¹H-NMR.: 0,86, 0,90 (2 s, 2 H₃C–C(1')); 0,8–1,8 (m, 8 H); 2,06 (s, 3 H–C(6')); 2,22–2,42 (*t*-artiges m, 2 H–C(4')); 3,60 (s, COOCH₃). – ¹³C-NMR.: 26,2, 26,3, 29,8 (3 *qa*, 2 H₃C–C(1'), C(6')); 51,5 (*qa*, COOCH₃); 9,1 (*t*, C(3)); 18,7, 43,9, 44,3 (3 *t*); 18,5, 32,2 (2 *d*); 33,0 (s, C(1')); 173,1 (s, COOCH₃); 208,4 (s, C(5')). – MS.: 109 (*M*⁺ – 117, 15), 87 (13), 83 (10), 82 (100), 81 (13), 67 (21), 55 (21), 43 (35), 41 (19).

C₁₃H₂₂O₃ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 69,04 H 9,73%

2,4,4-Trimethyl-8-oxononansäure-methylester (**38**): GC.-isoliert. – IR. 2955 s, 2910 m S, 2880 m S, 2855 m S, 1740 s, 1720 s, 1460 m, 1435 m, 1410 w, 1390 m, 1375 m, 1365 m, 1270 m, 1250 m, 1195 s, 1160 s, 1100 w, 1075 w, 990 w. – ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 0,82 (2 s, 2 H₃C–C(4)); 1,0–2,1 (m, 6 H); 1,13 (*d*, *J* = 7, H₃C–C(2)); 2,04 (s, 3 H–C(9)); 2,1–2,5 (m, H–C(2), 2 H–C(7)); 3,58 (s, COOCH₃). – ¹³C-NMR.: 20,4 (*qa*, H₃C–C(2)); 26,8 (2 *qa* überlagert, 2 H₃C–C(4)); 29,9 (*qa*, C(9)); 51,6 (*qa*, COOCH₃); 18,5, 41,8, 44,5, 45,8 (4 *t*); 35,7 (*d*, C(2)); 33,2 (s, C(4)); 178,3 (s, COOCH₃); 209,0 (s, C(8)). – MS.: 213 (*M*⁺ – 15, noch sichtbar), 181 (11), 171 (23), 143 (14), 111 (25), 109 (30), 83 (73), 69 (83), 55 (38), 43 (100), 41 (48).

3.1.6. Von **11**. Aus 170 mg (0,75 mmol) **11** wurde nach 3.1.1 quantitativ 5,5-Dimethyl-9-oxodecan-säure-methylester (**35**) erhalten; GC.-isoliert. – IR.: 2995 w S, 2955 s, 2900 m, 2870 m, 2845 m, 1740 s, 1720 s, 1470 m, 1445 m, 1420 m, 1390 w, 1365 m, 1255 m, 1200 m, 1170 m, 1150 m S, 1130 m S, 1075 w. – ¹H-NMR.: 0,85 (2 s, überlagert, 2 H₃C–C(5)); 1,0–1,7 (m, 8 H); 2,02 (s, 3 H–C(10)); 2,1–2,4 (2 *t*-artige m, überlagert, 2 H–C(2), 2 H–C(8)); 3,58 (s, COOCH₃); 27,0 (2 *qa* überlagert, 2 H₃C–C(5)); 29,9 (*qa*, C(10)); 51,4 (*qa*, COOCH₃); 18,4, 19,7, 34,8, 41,2, 44,5 (6 *t*, 2 *t* überlagert bei 41,2); 32,7 (s, C(5)); 174,2 (s, COOCH₃); 209,2 (s, C(9)). – MS.: 228 (*M*⁺, C₁₃H₂₄O₃, 4), 213 (6), 197 (24), 181 (22), 171 (48), 143 (33), 139 (39), 127 (18), 121 (11), 111 (6), 109 (77), 97 (21), 95 (14), 85 (29), 83 (39), 74 (14), 71 (19), 69 (100), 59 (13), 58 (18), 55 (33), 43 (100), 41 (44).

C₁₃H₂₄O₃ (228,32) Ber. C 68,38 H 10,59% Gef. C 68,35 H 10,61%

3.1.7. Von (E)-**8** bzw. (Z)-**8**. Aus 48 mg (0,21 mmol) (E)-**8** bzw. 14 mg (0,06 mmol) (Z)-**8** wurde nach 3.1.1 quantitativ (*l*'R*, *5*'R*)-3-(*5*'-Acetyl-2', 2'-dimethylclopentyl)propionsäure-methylester (**32**) erhalten; GC.-isoliert. – UV. (4,5 mg in 5 ml): 285 (20). – IR.: 3000 w S, 2955 s, 2935 s S, 2870 m, 1740 s, 1710 s, 1460 m, 1435 m, 1420 w, 1390 w, 1370 m, 1355 m, 1320 w, 1310 w S, 1285 w, 1250 m,

1205 *m*, 1175 *m*, 1160 *m*. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,82, 1,04 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$); 1,2–2,8 (*m*, 10 H); 2,07 (*s*, CH_3CO); 3,55 (*s*, COOCH_3). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 21,8, 27,7, 29,0 (3 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$, CH_3CO); 51,5 (*qa*, COOCH_3); 25,3, 27,2, 33,4, 41,1 (4 *t*); 49,6, 57,6 (2 *d*, $\text{C}(1')$, $\text{C}(5')$); 42,3 (*s*, $\text{C}(2')$); 174,1 (*s*, COOCH_3); 211,1 (*s*, CH_3CO). – *MS.*: 226 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 17), 208 (5), 211 (5), 195 (14), 194 (27), 179 (17), 157 (10), 153 (25), 152 (39), 151 (27), 139 (59), 125 (25), 123 (15), 109 (41), 107 (12), 97 (14), 95 (22), 93 (10), 87 (10), 85 (14), 81 (24), 74 (10), 69 (19), 67 (19), 55 (24), 43 (100), 41 (32).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,80 H 9,92%

3.1.8. Von **9**. Aus 34 mg (0,15 mmol) **9** wurde nach 3.1.1 quantitativ (*1'R*,5'S**)-3-(5'-Acetyl-2',2'-dimethylcyclopentyl)propionsäure-methylester (**33**) erhalten, Sdp. 60–65°/0,02 Torr. – *IR.*: 3000 *w* S, 2955 *s*, 2935 *m* S, 2870 *m*, 1740 *s*, 1710 *s*, 1460 *m*, 1435 *m*, 1420 *m* S, 1385 *w*, 1365 *m*, 1355 *m*, 1315 *w*, 1280 *m*, 1245 *m*, 1195 *m*, 1160 *s*. – $^1\text{H-NMR.}$ (Isomerenreinheit 80%): 0,93, 1,00 (2 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2')$); *ca.* 1,1–2,2 und 2,9–3,2 (*m*, 10 H); 3,57 (*s*, COOCH_3). – *MS.*: 226 (M^+ , $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 19), gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei **32**.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (226,31) Ber. C 68,99 H 9,80% Gef. C 68,82 H 9,98%

3.2. Reduktion von (*E*)-**8** und oxydativer Abbau von **30**. Zur Vorlage von 212 mg (5,5 mmol) NaBH_4 in 25 ml $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 1 : 1 wurde bei 0° die Lösung von 205 mg (0,91 mmol) (*E*)-**8** in 10 ml CH_3OH getropft. Nach $1\frac{1}{2}$ Std. Rühren bei RT. wurde mit 2*N* HCl hydrolysiert und in Äther aufgearbeitet. Als Rohprodukt fielen 209 mg Hydroxyester (*E*)-**30** an ((1 : 1,5)-Epimerengemisch laut GC.-Analyse (*SE-30*, 180°)). Das Rohprodukt wurde in 2 ml Benzol unter starkem Rühren zur Lösung von 450 mg (2,85 mmol) fein zerriebenem KMnO_4 und 72 mg (0,2 mmol) Dicyclohexyl-18-crown-6 (*Fluka*; umkristallisiert aus CH_3CN) in 5 ml Benzol getropft. Das nicht vollständig gelöste KMnO_4 musste im Verlaufe der Reaktion mehrmals im Reaktionsgut erneut fein zerrieben werden. Nach 24 Std. wurde vom festen Rückstand abfiltriert und in Benzol aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie (Flash) des Rohproduktes (125 mg) in Hexan/Cyclohexan/Aceton 8 : 1 : 1 ergab 41 mg (27%) Lacton **31** und 24 mg (12%) (*E*)-**8**. Der feste Rückstand wurde in 2*N* NaOH aufgenommen und nach kurzem Rühren vom Mangandioxid abfiltriert. Die Lösung wurde durch Waschen mit Äther von Dicyclohexyl-18-crown-6 befreit, mit konz. HCl-Lösung unter Eiskühlung angesäuert, mit NaCl gesättigt, 2mal mit Äther extrahiert und aufgearbeitet. Es fielen 28 mg einer Hydroxysäure unbekannter Struktur an. 4,8,8-Trimethyl-3-oxabicyclo[3,3,0]octan-2-on (**31**): GC.-isoliert. – *IR.*: 2960 *s*, 2875 *m*, 1775 *s*, 1465 *m*, 1390 *w*, 1380 *m*, 1370 *m*, 1340 *m*, 1315 *w*, 1300 *m*, 1270 *w*, 1210 *m* S, 1185 *s*, 1120 *m*, 1080 *m*, 1065 *m*, 1045 *m*, 1030 *w* S, 985 *w*, 970 *m*, 955 *m*, 945 *w*, 930 *w*, 905 *w*, 885 *w*. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,12 (2 *s* überlagert, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(8)$); 1,33 (*d*, $J = 6,5$, $\text{H}_3\text{C-C}(4)$); *ca.* 1,3–2,1 (*m*, 4 H); 2,4–2,6 (*m*, 2 H); 3,9–4,2 (*m*, $\text{H-C}(4)$). – *MS.*: 168 (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 22), 153 (26), 150 (10), 140 (16), 139 (15), 125 (17), 123 (33), 122 (30), 113 (11), 112 (15), 109 (57), 108 (25), 107 (12), 99 (47), 96 (65), 95 (47), 82 (15), 81 (100), 79 (12), 69 (24), 68 (58), 67 (26), 55 (38), 53 (13), 43 (22), 41 (34).

3.3. Reduktion von (*Z*)-**9** und oxydativer Abbau des Reduktionsproduktes. Bei der Reduktion von 70 mg (0,31 mmol) (*Z*)-**9** mit 127 mg (3,0 mmol) NaBH_4 unter den Bedingungen von 3.2 fielen 66 mg Rohprodukt an (Epimerenverhältnis der Hydroxyester nach GC.-Analyse *ca.* 1 : 1,5). Nach der Umsetzung mit 195 mg (1,23 mmol) KMnO_4 und 15 mg (0,4 mmol) Dicyclohexyl-18-crown-6 in Benzol analog zu 3.2 konnte in der organischen Phase (22 mg) kein Lacton **31** nachgewiesen werden. Aus der basischen Wasserphase wurden 47 mg einer nicht weiter untersuchten Hydroxysäure isoliert.

3.4. Epimerisierung von **5**. Zur Vorlage von 13 ml abs. THF und 7 ml abs. Isopropylcyclohexylamin wurden unter Argon bei -78° 20 ml *ca.* 2*M* Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Zu 1,5 ml dieser Lösung wurden bei -78° 186 mg (0,83 mmol) **5** in 3 ml abs. THF getropft. Nach 30 Min. Rühren wurde auf *ca.* -10° erwärmt, mit gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und in Äther aufgearbeitet. Laut GC. (*SE-30*, 160°) erwies sich das Rohprodukt als ein (1 : 1,8)-Gemisch der Epimeren **5** und **19**. (6*R**,8*R**)-2,2,6-Trimethyl-7-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-8-carbonsäure-methylester (**19**): GC.-isoliert. – UV. (0,4367 mg in 10 ml): 203 (5700), 220 S (2100), Endabsorption bis 250. – *IR.*: 2995 *m*, 2985 *m* S, 2965 *s*, 2940 *s*, 2865 *m*, 2845 *m*, 1765 *s*, 1735 *s*, 1650 *w*, 1455 *m*, 1435 *m*, 1385 *w*, 1370 *w*, 1345 *w*, 1330 *w*, 1315 *w*, 1290 *m* S, 1280 *m*, 1240 *m*, 1200 *s*, 1175 *s*, 1135 *s*, 1105 *s*, 1040 *w*, 1020 *m*, 1005 *m*, 990 *w* S, 965 *w*, 940 *w*, 910 *w*, 880 *w*, 865 *w*, 830 *w*. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,09, 1,16, 1,36 (3 *s*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2)$, $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); *ca.* 1,1–2,0 (*m*, 6 H); 3,65 (*s*, COOCH_3); 5,02, 5,21 (2 *d*, $J = 1,5$, $\text{H-C}(8)$, $\text{H-C}(9)$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 25,6, 26,0, 30,5 (3 *qa*, 2 $\text{H}_3\text{C-C}(2)$, $\text{H}_3\text{C-C}(6)$); 52,1 (*qa*, COOCH_3);

20,4, 41,3 (3 *t*, 2 *t* überlagert bei 41,31); 81,2 (*d*, C(8)); 114,5 (*d*, C(9)); 35,0 (*s*, C(2)); 90,1 (*s*, C(6)); 155,9 (*s*, C(1)); 172,4 (*s*, COOCH₃). – MS.: 224 (*M*⁺, C₁₃H₂₀O₃, noch sichtbar); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei 5.

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,43 H 8,98%

3.5. *Reduktion von 5 bzw. 19.* a) Zur Vorlage von 114 mg (3,0 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Äther wurde bei RT. die Lösung von 112 mg (0,5 mmol) **5** getropft. Das Gemisch wurde 1½ Std. unter Rückfluss erwärmt und in Äther aufgearbeitet. Es fielen 94 mg **27** (96%) an. b) Die analoge Reduktion von 126 mg (0,56 mmol) (1 : 1,8)-Isomerenmischung **5/19** mit 200 mg (5,3 mmol) LiAlH₄ ergab 103 mg (94%) Gemisch der epimeren Alkohole **27** und **28** (GC.: Isomerenverhältnis 1 : 1,7). (6*R**,8*S**)-2,2,6-Trimethyl-7-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-8-methanol (**27**): GC.-isoliert. – UV. (3,7 mg in 250 ml): 205 (6900), Endabsorption bis 230. – IR.: 3605 *m*, 3470 *w* br., 3080 *w*, 3000 *m*, 2970 *s*, 2940 *s*, 2870 *s*, 1645 *w*, 1460 *m*, 1395 *w* S, 1385 *m*, 1370 *m*, 1350 *w*, 1330 *w*, 1315 *w* S, 1290 *w*, 1220 *w*, 1200 *w* S, 1195 *w*, 1175 *w*, 1165 *w* S, 1135 *m*, 1090 *m*, 1075 *m*, 1060 *w* S, 1035 *s*, 995 *w* S, 990 *w*, 975 *w*, 935 *w*, 920 *w*, 890 *w*, 880 *w*, 860 *w*, 835 *w*. – ¹H-NMR.: 1,08, 1,15, 1,37 (3 *s*, 2 H₃C–C(2), H₃C–C(6)); 1,0–2,0 (*m*, 6 H und 1 HO); 3,25–3,55 (*m*, CH₂OH); 4,50–4,70 (*m*, H–C(8)); 5,17 (*d*, *J* = 2, H–C(9)); *s.* auch *Tab. 3.* – ¹³C-NMR.: 25,5, 28,3, 30,5 (3 *qa*, 2 H₃C–C(2), H₃C–C(6)); 20,5, 41,2, 41,7 (3 *t*); 66,4 (*t*, CH₂OH); 83,9 (*d*, C(8)); 115,6 (*d*, C(9)); 34,8 (*s*, C(2)); 87,7 (*s*, C(6)); 154,7 (*s*, C(1)). – MS.: 196 (*M*⁺, C₁₂H₂₀O₂, noch sichtbar), 166 (12), 165 (100), 109 (16), 107 (10), 95 (65), 69 (10), 55 (10), 43 (17), 41 (13).

C₁₂H₂₀O₂ (196,28) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,60 H 10,32%

(6*R**,8*R**)-2,2,6-Trimethyl-7-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-8-methanol (**28**): GC.-isoliert. – UV. (0,4353 mg in 10 ml): 204 (6500), Endabsorption bis 230. – IR.: 3590 *w*, 3460 *w* br., 3070 *w*, 2990 *m* S, 2965 *s*, 2935 *s*, 2865 *s*, 1650 *w*, 1455 *m*, 1395 *w* S, 1385 *m*, 1370 *m*, 1355 *w*, 1330 *w*, 1315 *w*, 1290 *w*, 1240 *w*, 1220 *w*, 1205 *w*, 1195 *w*, 1175 *w*, 1170 *w* S, 1135 *m*, 1095 *m*, 1070 *m*, 1035 *m*, 1020 *w*, 995 *w* S, 990 *w*, 975 *w*, 940 *w*, 930 *w*, 895 *w*, 885 *w*, 875 *w*, 860 *w*, 855 *w*. – ¹H-NMR.: 1,08, 1,16, 1,34 (3 *s*, 2 H₃C–C(2), H₃C–C(6)); *ca.* 1,2–2,0 (*m*, 6 H und 1 HO); 3,20–3,60 (*m*, CH₂OH, erscheint bei der Zugabe von D₂O als ein verdoppeltes AB-System); 4,60–4,76 (*t*-artiges *m*, H–C(8)); 5,16 (*br. s*, *w*_{1/2} = 2, H–C(9)); *s.* auch *Tab. 3.* – ¹³C-NMR.: 25,8, 26,0, 30,6 (3 *qa*, 3 CH₃); 20,4, 41,3, 42,1 (3 *t*); 65,4 (*t*, CH₂OH); 82,8 (*d*, C(8)); 116,5 (*d*, C(9)); 34,6 (*s*, C(2)); 87,9 (*s*, C(6)); 155,7 (*s*, C(1)). – MS.: 196 (*M*⁺, C₁₂H₂₀O₂, noch sichtbar); gleiches Fragmentierungsverhalten wie bei **27**.

C₁₂H₂₀O₂ (196,28) Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,07 H 10,24%

Tabelle 3. ¹H-NMR.-Verschiebungsexperimente mit **27** und **28**

Eu(dpm) ₃ / 27	H ₃ C–C(6) ^{a)}	Eu(dpm) ₃ / 28	H ₃ C–C(6) ^{a)}
—	1,37	—	1,34
0,043	1,56	0,045	1,43
0,091	1,79	0,097	1,57
0,130	1,98	0,137	1,69
0,268	2,65	0,279	2,19
0,425	3,45	0,438	2,83

^{a)} δ-Wert in ppm (CCl₄); bei zunehmender Konzentration von Eu(dpm)₃ trat starke Verbreiterung des *s* von H₃C–C(6) ein. Die Werte entsprechen den Zentren des Signals.

3.6. *Hydrolysen.* 3.6.1. *Von 16 bzw. von 17.* a) Die Lösung von 85 mg (0,33 mmol) **17** und 25 mg (0,28 mmol) Oxalsäure in 4 ml Dioxan/Wasser 1 : 1 wurde 3 Std. bei RT. gerührt. Die Aufarbeitung in Äther ergab quantitativ **15**. – b) Die Hydrolyse von 60 mg (0,21 mmol) **16** mit 15 mg (0,17 mmol) Oxalsäure in 3 ml Dioxan/Wasser 1 : 1 ergab in 86proz. Ausbeute **15**.

3.7. *Lewissäure-katalysierte Isomerisierungen.*

3.7.1. *Behandlung von (E)-2 mit Bortrifluoridäthylätherat.* Eine Lösung von 224 mg (1,0 mmol) (*E*)-**2** in 5 ml Benzol wurde mit 142 mg (1,0 mmol) BF₃-Äthylätherat versetzt. Nach 15 Min. Rühren

wurde mit 20 ml Benzol verdünnt, mit 5 ml Wasser hydrolysiert und in Benzol aufgearbeitet. Das Rohprodukt enthielt der GC.-Analyse (SE-30, 180°) zufolge zu 95% (E)-4-(1',2',2'-Trimethylcyclopentyl)-4-oxo-2-butensäure-methylester (**20**); GC.-isoliert. – UV. (0,3028 mg in 20 ml): 225 (15500). UV. (5,4 mg in 5 ml): 350 (33). – IR.: 3025 w s, 2960 s, 2940 m s, 2910 m s, 2875 m, 1730 s, 1690 s, 1635 w, 1620 w, 1460 m, 1435 m, 1390 w, 1380 w, 1370 w, 1300 s, 1265 s, 1195 m, 1165 s, 1040 w, 1030 w, 1015 w, 1000 m, 980 m, 945 w. – ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 0,86, 1,10, 1,19 (3 s, 2 H₃C–C(2'), H₃C–C(1')); 1,25–2,0 und 2,25–2,6 (m, 6 H); 3,74 (s, COOCH₃); 6,94 (AB-System, J = 15, δ_A = 7,29, δ_B = 6,59, H–C(2), H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 20,2, 24,5, 25,4 (3 qa, H₃C–C(1'), 2 H₃C–C(2')); 52,1 (qa, COOCH₃); 19,7, 34,3, 40,4, (3 t); 129,7, 137,7 (2 d, C(2), C(3)); 44,3 (s, C(2')); 59,2 (s, C(1')); 166,0 (s, COOCH₃); 203,0 (s, C(4)). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 1), 193 (8), 155 (13), 124 (10), 123 (24), 114 (52), 113 (16), 111 (72), 95 (43), 70 (16), 69 (100), 67 (17), 59 (12), 55 (67), 53 (12), 43 (11), 41 (47).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,60 H 8,95%

3.7.2. *Behandlung von (Z)-2 mit FeCl₃*. Die Lösung von 33,6 mg (0,15 mmol) (Z)-2 in 0,5 ml CCl₄ wurde in einem ¹H-NMR.-Messrohr mit einer Spatelspitze FeCl₃ versetzt und kurz geschüttelt. Es trat vollständige Isomerisierung zum Furan **21** ein (¹H-NMR.-Analyse). Die Lösung wurde durch *Celite* filtriert und eingedampft. Das Produkt wurde gas-chromatographisch (OV-17, 185°) gereinigt. 6-Methyl-6-(5'-methoxy-2'-furyl)-2-heptanon (**21**): GC.-isoliert. – UV. (0,4097 mg in 40 ml): 225 (9200). UV. (4,1 mg in 2 ml): 280 (26). – IR.: 3130 w, 3110 w, 3010 m s, 2960 s, 2940 s, 2910 m s, 2870 m s, 2840 m, 1715 s, 1610 s, 1580 s, 1460 m s, 1450 m, 1435 m, 1410 m, 1385 m, 1370 s, 1360 s, 1320 w, 1260 s, 1220 w, 1280 m, 1270 m s, 1260 m, 1215 m, 1065 m, 1015 m, 970 m, 935 m. – ¹H-NMR.: 1,18 (2 s überlagert, H₃C–C(6), 3 H–C(7)); 1,25–1,55 (m, 2 H–C(4), 2 H–C(5)); 2,00 (s, 3 H–C(1)); 2,15–2,35 (t-artiges m, 2 H–C(3)); 3,77 (s, OCH₃); 4,87, 5,74 (2 d, J = 3,5, H–C(3'), H–C(4')). – ¹³C-NMR.: 26,6, 29,4 (3 qa, 2 qa überlagert bei 26,6, C(1), CH₃–C(6), C(7)); 57,3 (qa, OCH₃); 19,2, 41,2, 43,7 (3 t); 79,0, 104,3 (2 d, C(3'), C(4') oder *vice versa*); 35,4 (s, C(6)); 152,0, 160,4 (2 s, C(2'), C(5') oder *vice versa*); 208,1 (s, C(2)). – MS.: 224 (M⁺, C₁₃H₂₀O₃, 22), 140 (11), 139 (100), 43 (17).

C₁₃H₂₀O₃ (224,29) Ber. C 69,61 H 8,99% Gef. C 69,22 H 8,94%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenberg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J.F.M. Oth). Die Massenspektren wurden von Frau C. Gólgowski unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen. Wir danken Herrn K. Job für die Mitarbeit bei der Herstellung der zu bestrahlenden Substanzen und Herrn Th. Jenny für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 110. Mitt.: K. Ishii, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **63**, 1520 (1980).
- [2] B. Frei, W. B. Schweizer, H. R. Wolf & O. Jeger, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **98**, 271 (1979).
- [3] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **60**, 2968 (1977).
- [4] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **59**, 1253 (1976).
- [5] W. D. Closson, S. F. Brady & P. J. Orenski, *J. Org. Chem.* **30**, 4026 (1965).
- [6] T. Oritani & K. Yamashita, *Agric. Biol. Chem.* **38**, 801 (1974).
- [7] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **61**, 2681 (1978).
- [8] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **62**, 1645 (1979).
- [9] B. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **56**, 1948 (1973).
- [10] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* **62**, 553 (1979).
- [11] K. Ishikawa, G. W. Griffin & J. Lev, *J. Org. Chem.* **41**, 3747 (1976).
- [12] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [13] K. N. Houk, N. G. Roudan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gandour & G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1504 (1980).
- [14] P. Chaquin & J. Kossanyi, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3413.
- [15] W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1973).