

234. Photochemische Reaktionen

114. Mitteilung [1]

Zur Photochemie cyclischer Acetale vom 1,3-Dioxa-4,6-cycloheptadien-Typus

von Kazuo Murato, Bruno Frei, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

(8.IX.80)

Photochemistry of Cyclic Acetals of the 1,3-Dioxa-4,6-cycloheptadiene Type

Summary

UV-irradiation ($\lambda = 254$ nm) of **3** gives the isomers (*E*)-**5** (4%), (*Z*)-**5** (60%) and **6** (3%). On triplet sensitization (acetone; $\lambda \geq 280$ nm) **3** is converted to (*E*)-**5** (3%), (*Z*)-**5** (7%) and **7** (9%). - The $^1\pi, \pi^*$ -excitation ($\lambda = 254$ nm) of **4** yields the isomers **2** (9%), **8** (10%), **9** (34%), **10** (20%) and **11** (3%). On thermolysis (200°) **4** gives **10** (87%) by a *Claisen*-rearrangement.

1. Einleitung. - Unter $^1n, \pi^*$ -Anregung ($\lambda \geq 347$ nm) erfahren die Epoxyverbindungen **1** und **2** (s. *Schemata 1* und *2*) Photospaltung der C,C-Oxiranbindung und wandeln sich zu den isomeren cyclischen Acetalen **3** [1] [2] und **4** [3] um. Bei der $^1\pi, \pi^*$ -Enonanregung ($\lambda = 254$ nm) hingegen wird die Bildung der cyclischen Äther **3** und **4** nicht beobachtet [1] [3]. Dieser Befund findet eine Erklärung in der Tatsache, dass die Isomeren **3** und **4** starke Lichtabsorption zeigen (**3**: $\lambda_{\max} = 258$ nm ($\epsilon = 8200$) [2]; **4**: $\lambda_{\max} = 262$ nm ($\epsilon = 7730$) [4]) und in der Annahme, dass sie sich photochemisch rasch umsetzen. In der vorliegenden Untersuchung wird daher das photochemische Verhalten der Acetale **3** und **4** überprüft.

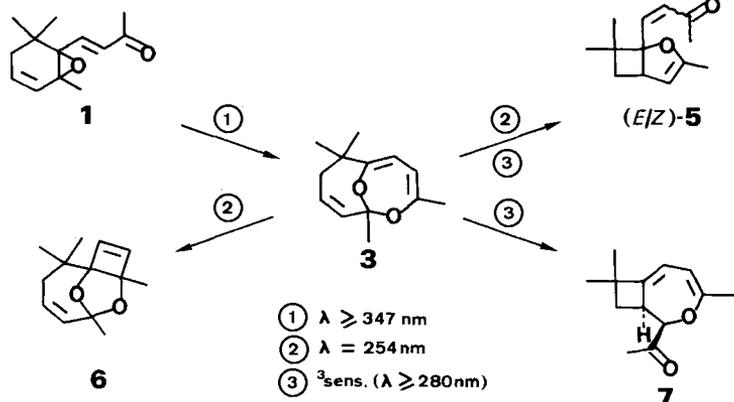
2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. *Photolysen von 3.* 2.1.1. *In Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Aus der Photolyse einer ca. 0,02 M Lösung von **3** in Pentan wurden bei 90proz. Reaktantumsatz die Produkte¹⁾ (*E*)-**5** [1] [2] (4%), (*Z*)-**5** [1] [2] (60%) und **6** (3%) erhalten.

2.1.2. *In Aceton mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm.* Die Bestrahlung einer ca. 0,02 M Lösung von **3** in Aceton ergab bei 90proz. Umsetzung von **3** die Produkte¹⁾ (*E/Z*)-**5** [1] [2] (10%, (**3**: **7**)-Gemisch) und **7** [1] [2] (9%).

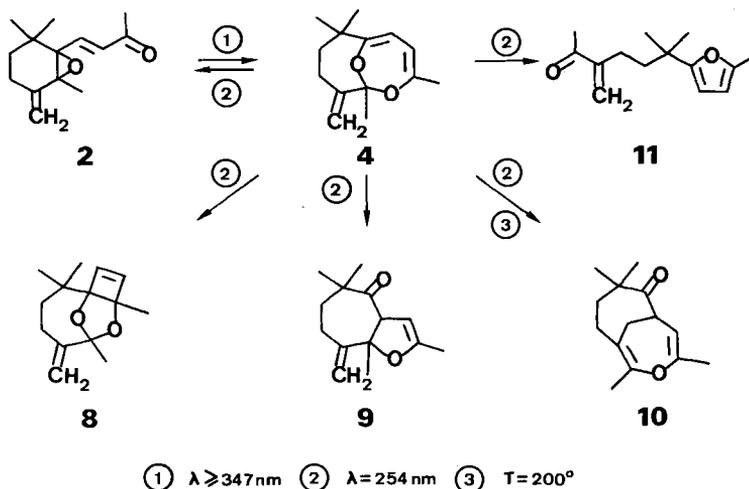
2.2. *Photolysen von 4.* 2.2.1. *In Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Aus der Be-

¹⁾ Die Ausbeuten sind auf die Menge von umgesetztem Reaktant bezogen.

Schema 1



Schema 2



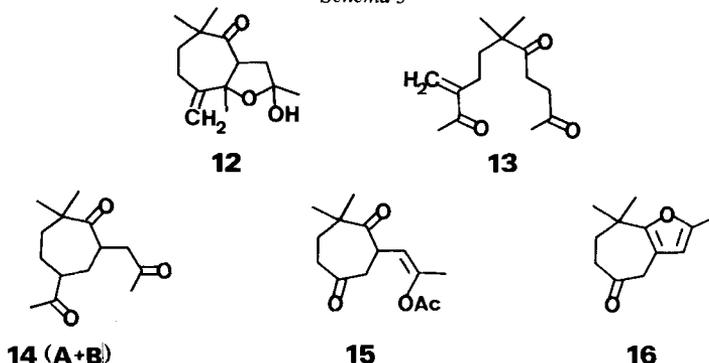
strahlung einer ca. 0,01M Lösung von 4 in Pentan wurden bei ca. 95proz. Umsatz die Produkte¹⁾ 2 (9%), 8 (10%), 9 (34%), 10 (20%) und 11 (3%) erhalten (s. Schema 2).

2.2.2. In Aceton mit Licht von $\lambda \geq 280 \text{ nm}$. Bei der Photolyse einer ca. 0,07M Lösung von 4 in Aceton wurde unter ca. 90proz. Umsatz von 4 ein komplexes Gemisch von z.T. instabilen Produkten erhalten, das nicht aufgetrennt werden konnte.

3. Thermolyse von 4. - Die Thermolyse einer ca. 0,5M Lösung von 4 in Toluol (200°; 3 Std.) führte zur Bildung der isomeren Ätherverbindung 10 (87%; s. Schema 2).

4. Struktur der Produkte. - Tricyclische Acetale 6 und 8 (s. Schemata 1 und 2). Die Ableitung der Strukturen 6 und 8 erfolgte aus der Interpretation der NMR.-

Schema 3



Daten und steht mit derjenigen der übrigen analytischen Daten (s. exper. Teil) im Einklang.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Acetals **6** erscheinen die beiden zu den Sauerstoffatomen geminalen und zugleich allylischen Methylgruppen als *s* bei erwartungsgemäss tiefem Feld (1,36 bzw. 1,47 ppm). Der Struktur **6** entsprechend bilden die H-Atome der allylischen CH_2 -Gruppe mit dem vicinalen Olefinwasserstoffatom ein *ABX*-System aus ($\nu_A = 1,77$, $\nu_B = 2,45$, $\nu_X = 5,6$ ppm, $J_1 = 15$, $J_2 = 7,5$, $J_3 = 4$ Hz), wobei letzteres H-Atom zusätzlich eine vicinale Kopplung ($J_4 = 11$ Hz) aufweist. Diese Interpretation ergänzend kann den Wasserstoffatomen des Cyclobutenystems ein *AB*-System ($\nu_A = 6,32$, $\nu_B = 6,41$ ppm) der Kopplungskonstante $J = 3$ Hz zugeordnet werden. Dem Strukturvorschlag **6** gemäss tritt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum lediglich ein *t* (39,1 ppm) auf. Das Vorliegen von vier tertiären sp^2 -Kohlenstoffatomen ist durch die *d* bei 127,8, 132,7, 139,3 und 147,3 ppm belegt. Des weiteren wird für die vier quaternären sp^3 -Kohlenstoffatome erwartungsgemäss je ein *s* bei 43,2, 89,5, 91,1 und 115,3 ppm beobachtet.

Im Unterschied zu **6** enthält das Acetal **8** zwei aliphatische und eine olefinische CH_2 -Gruppe. Sie erscheinen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum als *t* bei 31,6, 40,5 und 113,0 ppm. Für die tertiären sp^2 -Atome des Cyclobutenringes wird ähnlich wie im Falle von **6** je ein *d* bei 140,0 und 146,0 ppm beobachtet. Wie im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **6** weist dasjenige von **8** vier *s* auf (35,4, 89,0, 98,1, 115,6 ppm), die durch quaternäre sp^3 -Kohlenstoffatome hervorgerufen werden. Das zusätzliche *s* bei 156,7 ppm kann dem quaternären sp^2 -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Schliesslich sei noch erwähnt, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** die Lage der den Methylgruppen entsprechenden *s* nahezu mit derjenigen im Spektrum von **6** übereinstimmt (s. exper. Teil). Im Unterschied zu **6** weist aber **8** für die Cyclobutenwasserstoffatome ein zum *s* (6,34 ppm) entartetes *AB*-System auf.

Dihydrofuran 9 (s. Schema 2). Den $^1\text{H-NMR}$ -Daten zufolge stellt die Verbindung ein Gemisch von Diastereomeren dar (vgl. exper. Teil).

Für das zur Carbonylgruppe α -ständige, allylische Wasserstoffatom wird ein Überlagerungssignal (*m* bei 4,46–4,58 ppm) beobachtet. Das dazu vicinale Wasserstoffatom der Dihydrofuran-doppelbindung erscheint zweifach (*d* bei 5,07 bzw. 5,15 ppm, $J = 2$ Hz, Intensitätsverhältnis 5:2). Wie diese, so stehen auch die übrigen NMR-Daten mit dem Strukturvorschlag **9** im Einklang (vgl. Zuordnungen im exper. Teil). Es sei noch erwähnt, dass **9** eine für homokonjugierte Ketone charakteristische UV-Absorption aufweist (s. exper. Teil).

Bei der Säulenchromatographie (SiO_2 ; Äther/Pentan) wandelte sich **9** quantitativ unter Aufnahme von Wasser zu einem Diastereomergemisch **12** um (s. Schema 3), welches auch bei der Behandlung von **9** in wässriger Dioxanlösung mit Oxalsäure in 39proz. Ausbeute anfiel. Wurde **12** in Toluollösung auf 200° (Bombenrohr; 2 Std.) erhitzt, so wurde unter Dehydratisierung zu 70% das Gemisch **9** zurückerhalten und in Spuren (5%) das Fragmentierungsprodukt **13** [3] gebildet. Schliesslich wurde das Gemisch **12** der Halbacetale in absolutem Tetrahydrofuran

bei 60° mit Natriumhydrid umgesetzt und vermutlich unter Fragmentierung in das hier nicht gefasste Triketon **13** übergeführt, welches unter Cyclisierung ein Gemisch der Diastereomere **14A** (44%) [3] und **14B** (37%) [3] lieferte.

Keton 10 (s. *Schema 2*). Die Ableitung der Struktur **10** stützt sich auf die Interpretation der spektralanalytischen Daten (s. exper. Teil) sowie auf die Annahme, dass die thermische Isomerisierung **4** → **10** (s. Kap. 3) eine *Claisen*-Umlagerung darstellt. Zum chemischen Strukturbeleg wurde der Enoläther **10** durch Ozonolyse (Methanol; –70°) in das Enolacetat **15** (50%; s. *Schema 3*) übergeführt, welches bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure in Methylenechlorid erwartungsgemäss das Furanderivat **16** (54%) ergab.

Furan 11 (s. *Schema 2*). Die Zuordnung der Struktur **11** ergibt sich aus dem Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen struktur analoger Furanderivate [4], die sich gegenüber **11** nur in der Substitution an der *a*-Position zur Methylketongruppe unterscheiden.

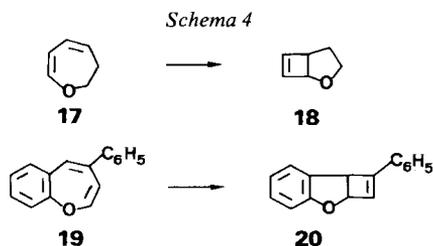
5. Diskussion. – Bei den Photolysen der cyclischen Acetale **3** und **4** treten drei unterschiedliche Primärreaktionen auf: Ringschluss zu einem Cyclobuten²⁾ (**3** → **6** und **4** → **8**; s. *Schemata 1* und *2*), Spaltung der C(1), O(2)-Bindung (**3** → **a** bzw. **4** → **b**; s. *Schema 5*) und Spaltung der C(1), O(11)-Bindung (**4** → **c**). Die unter Photospaltung der C(1), O(2)-Bindung gebildeten Zwischenstufen **a** und **b** weisen in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels mehr oder weniger ausgeprägt die Eigenschaften von Ketonium-yliden auf³⁾. Liegt **a** als Ylid vor, so entspricht die Umwandlung **a** → (*E/Z*)-**5** dem Prozess eines thermisch induzierten, disrotatorisch verlaufenden Ringschlusses⁴⁾. Im Falle der Zwischenstufe **b** ist der zur Ringkontraktion **a** → (*E/Z*)-**5** analoge Bindungsschluss zwischen C(12) und C(6) (s. *Schema 5*) und die Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C(10) und C(1) aus sterischen Gründen unterbunden. Jedoch lagert sich **b** bei der Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) unter disrotatorisch verlaufendem Ringschluss zwischen C(1) und C(6) zum Epoxyenon **2**⁵⁾ um.

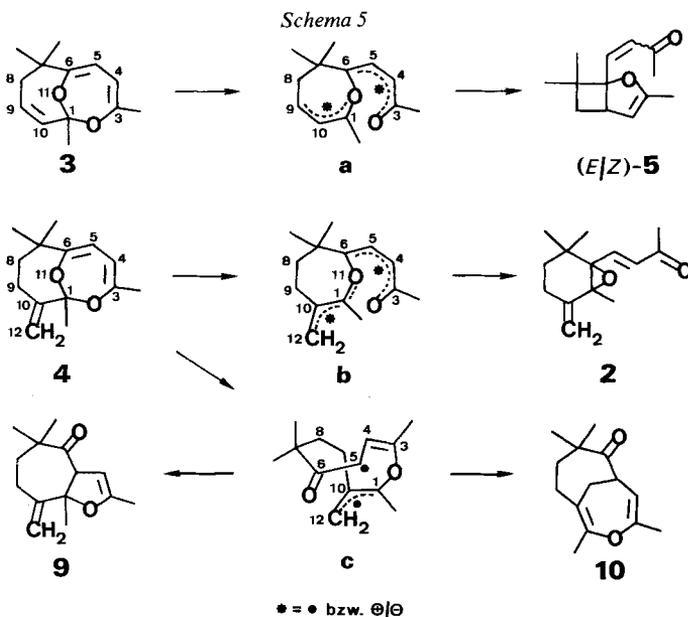
²⁾ Diese Isomerisierung findet eine Parallele in der Cyclobutenbildung von 2,3-Dihydrooxepinen (vgl. **17** → **18** [5]) und Benzoxepinen (vgl. **19** → **20** [6]).

³⁾ Vgl. Ergebnisse der ¹n, π^* -Anregung von **1** [1] und **2** [3]; **a** und **b** treten dort infolge Photospaltung der C,C-Oxiranbindung (**1** → **a** bzw. **2** → **b**) auf, wobei die Ketonium-ylide **a** und **b** in Methanol in Form der Lösungsmitteladdukte nachweisbar sind [1] [3].

⁴⁾ Nachbestrahlungsversuchen zufolge ($\lambda = 254$ nm) erfährt (*Z*)-**5** Isomerisierung zu **7** [7]; es ist bemerkenswert, dass **7** auch bei der Triplettanregung des Acetals **3** (vgl. Kap. 2.1.2) neben (*E/Z*)-**5** auftritt (s. *Schema 1*).

⁵⁾ Die Bildung von (*Z*)-**2** wurde nicht beobachtet. Es wird angenommen, dass (*Z*)-**2** in Analogie zum Verhalten entsprechender (*Z*)-Epoxyenone der Jonon-Reihe [4] Epoxyenon/Furan-Umlagerung erfährt und zur Bildung des in 3% anfallenden Furanderivates **11** (s. *Schema 2*) beiträgt. Es sei im Zusammenhange mit dem Auftreten von **11** darauf hingewiesen, dass dieses Isomer bei der Photolyse ($\lambda = 254$ nm) von (*E*)-**2** nicht nachgewiesen wurde und daher vermutlich nicht das Produkt einer lichtinduzierten Fragmentierung der bei der Bestrahlung von **4** wie auch von (*E*)-**2** gebildeten Ylid-Zwischenstufe **b** darstellt.





In diesem Zusammenhang ist der Befund bemerkenswert, dass die Acetale **3** und **4** in stark unterschiedlichem Ausmasse Photospaltung der C(1), O(2)-Bindung erfahren (64% versus 9%) wie auch die Tatsache, dass die bei **4** zu 54% nachweisbare Photospaltung der C(1), O(11)-Bindung im Falle von **3** nicht beobachtet wird. Modellbetrachtungen zufolge sind für die Verbindung **4** im Gegensatz zu **3** die sterischen Voraussetzungen für eine *Claisen*-Umlagerung gegeben, bei der die C(1), O(11)-Bindung gelöst wird. In Übereinstimmung mit dieser Annahme kann der Vinyläther **4** bei 200° in hoher Ausbeute ins Isomer **10** übergeführt werden. Bei der Bestrahlung von **4** fällt **10** hingegen nur zu 20% an⁶⁾. Im Gegensatz zur Thermolyse wird bei der Bestrahlung von **4** vermutlich eine diradikalische Zwischenstufe **c** (s. *Schema 5*) ausgebildet, welche sich unter Bindungsschluss zwischen C(5) und C(12) zu **10**, aber auch unter Bindungsschluss zwischen C(5) und C(1) zum Dihydrofuranderivat **9** (34%) stabilisieren 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. Vgl. [8].

1. Herstellung von 3 und 4. Bzgl. **3** s. [1] [2]; bzgl. **4** s. [3] [4]. *1,3,7,7-Tetramethyl-2,11-dioxabicyclo[4.4.1]undeca-3,5,9-trien* (**3**) [1] [2]: IR.: 3040_m, 3000_s, 2970_s, 2940_s, 2936_s, 2875_s, 1664_m, 1642_s, 1470_m, 1455_m, 1450_m, 1382_s, 1370_s, 1360_s, 1315_m, 1278_w, 1237_w, 1212_m, 1188_s, 1158_s, 1140_s, 1116_s, 1101_s, 1062_s, 1035_w, 1019_m, 1010_m, 981_w, 950_m, 929_w, 865_s, 847_s. - ¹³C-NMR. (C₆D₆): 23,0, 25,4, 27,4 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 27,4, 4 H₃C); 38,3 (*t*, C(8)); 96,0, 110,2, 127,2, 135,0 (4 *d*, 4 olefinische CH);

⁶⁾ Bei Ausschluss von Licht tritt die Isomerisierung zu **10** unter den Versuchsbedingungen nicht auf.

44,6 (s, C(7)); 109,1 (s, C(1)); 152,9, 159,8 (2 s, C(3), C(6), oder *vice versa*). - MS.: 206 (3, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (1), 163 (2), 150 (6), 135 (16), 123 (100), 43 (45).

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,27) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,66 H 8,70%

2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. *Photolysen von 3.* 2.1.1. *In Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Eine Lösung von 630 mg (3,06 mmol) **3** in 180 ml Pentan wurde in der Anordnung I [8] mit der Lampe A [8] (Umsatz von **3** 90%) bestrahlt. Die Säulenchromatographie⁷⁾ an SiO_2 in Äther/Pentan 1:7 bis 1:1 ergab 290 mg eines (15:1)-Gemisches von (*Z*)- und (*E*)-**5** sowie 100 mg komplexes Gemisch, aus dem lediglich **6** mittels Säulenchromatographie an SiO_2 in CH_2Cl_2 /Pentan 1:1 abgetrennt werden konnte. Die Ausbeuten anhand der Auswaage der Fraktionen der Säulenchromatographie sowie der GC.-Analyse (5% *SE-30*; T = 180°) bestimmt: 4% (*E*)-**5**, 60% (*Z*)-**5** und 3% **6**. (*E*)-4-[3', 7', 7'-Trimethyl-2'-oxabicyclo[3.2.0]hept-3'-en-1'-yl]-3-buten-2-on ((*E*)-**5**) [1] [2]: IR.: 2955s, 2925s, 2860m, 1697s, 1678s, 1665s, 1620s, 1460m, 1439m, 1380s, 1366m, 1356s, 1297s, 1272s, 1250s, 1245m S. 1225w, 1190s, 1173s, 1140w, 1120w, 1080w, 1042m, 1020m S, 1005s, 983m, 957w, 918s. - ^{13}C -NMR.: 13,3, 24,5, 27,6 (4 *qa*, 2 *qa* überlagert bei 27,6, 4 H_3C); 40,8 (*t*, C(6')); 42,9 (*d*, C(5')); 100,8, 128,4, 144,7 (3 *d*, 3 olefinische CH); 44,8 (s, C(7')); 92,0 (s, C(1')); 156,6 (s, C(3')); 197,7 (s, C(2)). - MS.: 206 (3, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (2), 173 (5), 163 (4), 150 (21), 135 (40), 123 (15), 43 (100).

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,27) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,29 H 8,81%

(*Z*)-4-[3', 7', 7'-Trimethyl-2'-oxabicyclo[3.2.0]hept-3'-en-1'-yl]-3-buten-2-on ((*Z*)-**5**) [1] [2]: IR.: 3095w, 3020w S, 2960s, 2930s, 2870s, 1710s, 1670s, 1622m, 1478m, 1440m, 1392m, 1382s, 1368m, 1352m, 1307w, 1257m, 1180s, 1157m, 1098m, 1080w, 1059m, 1015s, 1008s, 973m, 951m, 932w, 918m. - ^{13}C -NMR.: (C_6D_6): 13,1, 24,8, 27,6, 30,8 (4 *qa*, 4 H_3C); 40,9 (*t*, C(6')); 44,4 (*d*, C(5')); 101,1, 130,0, 135,6 (3 *d*, 3 olefinische CH); 44,8 (s, C(7')); 92,5 (s, C(1')); 156,4 (s, C(3')); 200,2 (s, C(2)). - MS.: (3, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), Zerfallmuster identisch mit demjenigen von (*E*)-**5**.

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,27) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,51 H 8,68%

4,6,10,10-Tetramethyl-5,11-dioxatricyclo[4.4.1.0^{1,4}]undecan-2,7-dien (**6**): Sdp. 50°/0,08 Torr. - UV. (0,177 mg in 5 ml): leer oberhalb 200 nm. - IR.: 3055m, 3020m, 2990s, 2965s, 2940s, 2925s S, 2870m, 1650w S, 1644w, 1638w S, 1468m, 1450m S, 1444m, 1395m, 1386m, 1378s, 1373s, 1305m, 1296m, 1284m, 1260m, 1212s, 1178m, 1160s, 1146s, 1106s, 1083m, 1057s, 1037s, 1021s, 970m, 959m, 943m, 926m, 898m, 865s S, 860s. - 1H -NMR.: 1,03, 1,05 (2 s, 2 $H_3C-C(10)$); 1,36, 1,47 (2 s, $H_3C-C(6)$, $H_3C-C(4)$ oder *vice versa*); 1,77 (*A*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_1 = 15$, $J_2 = 7,5$, $H-C(9)$); 2,45 (*B*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_1 = 15$, $J_2 = 4$, $J_3 = 2,5$, $H-C(9)$); 5,31 (*d* × *d*, $J_1 = 11$, $J_2 = 2,5$, $H-C(7)$); 5,60 (*X*-Teil eines *ABX*-Systems, $J_1 = 11$, $J_2 = 7,5$, $J_3 = 4$, $H-C(8)$); 6,37 (*AB*-System, $J = 3$, $\nu_A = 6,32$, $\nu_B = 6,41$, $H-C(2)$, $H-C(3)$). - ^{13}C -NMR. (Reinheit ca. 80%): 21,3, 25,0, 25,2, 29,3 (4 *qa*, 4 CH_3); 39,1 (*t*, C(9)); 127,8, 132,7, 139,3, 147,3 (4 *d*, 4 olefinische CH); 43,2 (s, C(10)); 89,5, 91,1 (2 s, C(1), C(4)); 115,3 (s, C(6)). - MS.: 206 (noch sichtbar, M^+ , $C_{13}H_{18}O_2$), 191 (2), 163 (5), 149 (7), 135 (11), 131 (8), 124 (11), 123 (100), 108 (10), 53 (10), 43 (44).

$C_{13}H_{18}O_2$ (206,27) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,51 H 8,80%

2.1.2. *Triplettsensibilisierung von 3.* Eine Lösung von 289 mg (1,4 mmol) **3** in 80 ml Aceton wurde in der Anordnung I [8] mit der Lampe B [8] (Pyrex) bis zu 90proz. Umsatz von **3** bestrahlt. Das Rohprodukt wurde an SiO_2 in Äther/Pentan 1:7 bis 1:1 chromatographiert⁷⁾, wobei ein (3:7)-Gemisch von (*E*/*Z*)-**5** (10%) und **7** [2] (9%) anfiel; **6** konnte nicht nachgewiesen werden.

2.2. *Photolysen von 4.* 2.2.1. *In Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Eine Lösung von 411 mg (1,86) mmol **4** in 150 ml Pentan wurde in der Anordnung I [8] mit der Lampe A [8] bis zu 95proz. Umsatz bestrahlt. Es wurde das Rohprodukt an SiO_2 in Äther/Pentan 1:5 und die erhaltenen Fraktionen an SiO_2 in CH_2Cl_2 chromatographiert, wobei **2**, **8**, und **10-12** anfielen; **12** stellt das Hydrolyseprodukt von **9** dar, welches mittels GC. (5% *SE-30*; T = 200°) abgetrennt wurde. Zudem wurde gas-chromatographisch ein weiteres, instabiles Reaktant-Isomer unbekannter Struktur isoliert, das sich zu **11** umwandelt. Aus der Auswaage der Fraktionen und der GC.-Analyse derselben sowie derjenigen des Photolyse-Rohproduktes wurde als Produktverteilung erhalten: 9% **2**, 10% **8**, 34% **9**, 20% **10**, 3% **11** und ca. 10%

7) «Flash»-Chromatographie. s. [9].

Gemisch von Produkten unbekannter Struktur. *4,6,10,10-Tetramethyl-7-methyliden-5,11-dioxatricyclo[4.4.1.0^{1,4}]undec-2-en* (8): Sdp. 60°/0,05 Torr. - UV. (0,097 mg in 5 ml): leer oberhalb 210. - IR.: 3135w, 3080w, 3050w, 2995s S, 2990m S, 2980s, 2962s S, 2960s, 2935s, 2920s S, 2870m, 2850m, 1640w, 1472m, 1455m S, 1443s, 1385m, 1370s, 1332w, 1302m, 1290m, 1232s, 1221s, 1196w, 1182m, 1165m S, 1148s, 1108s, 1083m, 1057s, 1030s, 1018m, 989m, 967m, 949s, 939m, 930w, 923m, 904s, 893w, 879m, 843w, 685m. - ¹H-NMR.: 0,91, 1,09 (2 s, 2 H₃C-C(10)); 1,38, 1,50 (2 s, H₃C-C(4), H₃C-C(6)); 1,36-2,12 und 2,38-2,74 (m, 4 H); 4,86-4,98 (m, H₂C=C(7)); 6,34 (s, H-C(3), H-C(2)). - ¹³C-NMR.: 20,7, 25,2, 26,2, 27,4 (4 qa, 4 H₃C); 31,6, 40,5 (2 t, 2 CH₂); 113,0 (t, H₂C=C(7)); 140,0 146,0 (2 d, C(2), C(3) oder vice versa); 35,4 (s, C(10)); 89,0, 98,1, 115,6 (3 s, C(1), C(4), C(6) oder vice versa); 156,7 (s, C(7)). - MS.: 220 (1, M⁺, C₁₄H₂₀O₂), 205 (3), 178 (4), 163 (13), 145 (18), 124 (12), 123 (100), 122 (44), 121 (11), 107 (10), 105 (11), 93 (11), 53 (15), 43 (19), 41 (17).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,24 H 9,03%

3,3,7,9-Tetramethyl-6-methyliden-8-oxabicyclo[5.3.0]dec-9-en-2-on (9) fiel als (5:2)-Gemisch von Diastereomeren an, Sdp. 70°/0,05 Torr. - UV. (1,8 mg in 2 ml): 292 (90), 301 (80), 311 S (60), Endabsorption bis 400. - IR.: 3120w S, 3105w, 3055w, 2990s, 2965s, 2930s, 2867s, 1710s, 1672s, 1648m, 1615w, 1470m, 1460m S, 1453s, 1445m, 1438m, 1401m, 1385s, 1381s, 1370s, 1361m, 1313w, 1291m, 1268s, 1248m, 1230m, 1198m, 1190m, 1173w, 1152m, 1138m, 1105s, 1078m, 1063s, 1040w, 1018m, 1005s, 990m, 975m, 960m, 948s, 940s, 912s, 900m, 887m, 875s, 844w, 832w. - ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 1,00, 1,06, 1,13 (3 s, 2 H₃C-C(3), H₃C-C(7)); 1,46-2,50 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5), H₃C-C(9)); 4,10-4,30 (m, 1 H); 4,46-4,58 (m, w_{1/2} = 5, 1 H); 4,70-4,80 (m, w_{1/2} = 6, 1 H); 5,07 und 5,15 (2 d der Intensität 5:2, J = 2, 1 H). - ¹³C-NMR. (Signale des Hauptisomeren): 14,1, 22,0, 23,2, 29,9 (4 qa, 4 H₃C); 30,4, 39,3 (2 t, C(4), C(5)); 107,6 (t, H₂C=C(6)); 61,1 (d, C(1)); 95,4 (d, C(10)); 46,4 (s, C(3)); 81,0 (s, C(7)); 150,7, 155,8 (2 s, C(6), C(9), oder vice versa); 213,9 (s, C(2)). - MS.: 220 (34, M⁺, C₁₄H₂₀O₂), 205 (5), 192 (8), 178 (37), 177 (33), 159 (11), 149 (47), 136 (25), 135 (97), 123 (36), 122 (52), 121 (29), 119 (14), 107 (35), 105 (12), 96 (21), 95 (32), 94 (18), 93 (50), 91 (30), 81 (27), 79 (28), 77 (32), 69 (18), 67 (14), 65 (10), 55 (16), 53 (22), 43 (100), 41 (33).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,39 H 9,13%

2,4,8,8-Tetramethyl-3-oxabicyclo[4.4.1]undeca-1,4-dien-7-on (10): Sdp. 120°/0,04 Torr. - UV. (2,4 mg in 2 ml): 303 (50). - IR.: 3060w, 2995s, 2955s, 2925s, 2875m, 2850m, 1693s, 1687s, 1668m S, 1471m, 1458m, 1447m, 1432m, 1390m, 1379s, 1368m, 1360w, 1352w, 1339m, 1325m, 1288w, 1243m, 1229m, 1204s S, 1195s, 1180m S, 1160s, 1134m, 1130m S, 1086m, 1080m, 1063m, 1024m, 1008m, 981m, 931m, 890w, 880w, 865w, 836m. - ¹H-NMR.: 1,01, 1,07 (2 s, 2 H₃C-C(8)); 1,72-1,80 (m, w_{1/2} = 3, H₃C-C(2) H₃C-C(4)); 1,28-2,54 und 2,84-3,16 (m, 7 H); 4,73 (d × qa, J₁ = 7, J₂ = 1, H-C(5)). - ¹³C-NMR.: 16,4, 23,3, 25,3, 27,6 (4 qa, 4 H₃C); 28,6, 29,2, 38,4 (3 t, 3 CH₂); 49,7 (d, C(6)); 104,8 (d, C(5)); 49,2 (s, C(8)); 122,3 (s, C(1)); 148,8, 150,9 (2 s, C(2), C(4) oder vice versa); 215,8 (s, C(7)). - MS.: 220 (42, M⁺, C₁₄H₂₀O₂), 205 (7), 192 (4), 178 (12), 177 (58), 163 (7), 159 (13), 149 (8), 137 (11), 136 (51), 135 (25), 123 (71), 121 (38), 109 (12), 107 (10), 105 (7), 97 (10), 96 (31), 93 (69), 91 (22), 81 (10), 79 (12), 77 (25), 69 (10), 67 (10), 65 (9), 55 (12), 53 (16), 43 (100).

C₁₄H₂₂O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,33 H 9,07%

6-Methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)-3-methyliden-2-heptanon (11): Sdp. 115°/0,03 Torr. - UV. (0,101 mg in 5 ml): 217 (15000). UV. (4,8 mg in 5 ml): 327 (41), Endabsorption bis 400. - IR.: 3110w, 2970s, 2930m, 2875m, 1682s, 1627m, 1613w, 1560m, 1470w, 1450m, 1434m, 1386m, 1365s, 1350m, 1325m, 1258w, 1236w, 1222m, 1197w, 1181m, 1152w, 1120m, 1105m, 1020s, 970w, 960w, 939m, 932m. - ¹H-NMR.: 1,22 (2 s überlagert, 3 H-C(7), H₃C-C(6)); 1,47-1,70 (m, 2 H-C(5)); 1,94-2,16 (m, 2 H-C(4)); 2,19 (s, 3 H-C(1)); 2,22 (s, leicht aufgespalten, H₃C-C(5)); 5,54-5,84 (stark strukturiertes m, H₂C=C(3), H-C(3'), H-C(4')). - ¹³C-NMR.: 13,6, 25,9 (2 qa, C(1), H₃C-C(5) oder vice versa); 26,8 (2 qa, H₃C-C(6), C(7)); 26,1, 40,8 (2 t, C(4), C(5) oder vice versa); 124,4 (t, H₂C=C(3)); 104,1, 105,5 (2 d, C(3'), C(4')); 35,6 (s, C(6)); 150,0, 149,6 (2 s, C(2'), C(5')); 160,7 (s, C(3)); 199,7 (s, C(2)). - MS.: 220 (13, M⁺, C₁₄H₂₀O₂), 205 (4), 177 (2), 124 (13), 123 (100), 43 (22).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,22 H 9,22%

9-Hydroxy-3,3,7,9-tetramethyl-6-methyliden-8-oxabicyclo[5.3.0]decan-2-on (12): Diastereomeren-gemisch, Sdp. 140°/0,08 Torr. - IR.: 3610m, 3480m br., 3110w, 3040w, 2980s, 2960s, 2930s, 2865m, 1703s,

1642m, 1469m, 1452s, 1382s, 1370s, 1360m, 1302m, 1291m, 1272m, 1232m, 1218m, 1198m, 1163m, 1140s, 1098s, 1083m, 1051s, 1014m, 1002m, 984m, 958m, 947m, 916s, 882s, 875s. - ¹H-NMR. (Isomerenreinheit ca. 90%): 0,90, 1,02, 1,12 (3 s, 3 H₃C); 1,50 (s, H₃C-C(9)); 0,86-1,20 und 1,40-3,00 (2 m, 6 H); 3,74 (d × d, J₁ = 12, J₂ = 6, H-C(1)); 4,58-4,70 (m, w_{1/2} = 6) und 5,08 (d, J = 2, H₂C=C(6)). - MS.: 238 (noch sichtbar, M⁺, C₁₄H₂₂O₃), 223 (4), 220 (27), 178 (35), 177 (22), 149 (4), 136 (20), 135 (84), 123 (22), 122 (47), 121 (25), 107 (31), 99 (24), 95 (29), 93 (39), 91 (24), 81 (22), 79 (22), 77 (20), 69 (16), 55 (16), 53 (18), 43 (100), 41 (29).

2.3.2. In Aceton mit Licht von λ ≥ 280 nm. Eine Lösung von 32 mg (0,15 mmol) **4** in 2 ml Aceton wurde in der Anordnung I [8] mit der Lampe B [8] (Pyrex) bis zu 90proz. Umsatz von **4** bestrahlt. Das Rohprodukt wurde an SiO₂ in Pentan/Äther 5:1 chromatographiert. Erhalten wurden 15,6 mg komplexes Gemisch von z.T. instabilen Produkten, das weder säulenchromatographisch noch mittels GC. (Zers.) aufgetrennt werden konnte.

3. Weitere Versuche. - 3.1. *Thermolyse von 4*. Eine Lösung von 63,6 mg (0,29 mmol) **4** in 0,5 ml Toluol wurde im Bombenrohr 3 Std. bei 200° erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an SiO₂ in Äther/Pentan 1:5 chromatographiert, wobei 55,1 mg (87%) **10** anfielen.

3.2. *Hydratisierung von 9 zu 12*. Zur Vorlage von 4 ml Dioxan/Wasser 1:1 wurden 26 mg (0,12 mmol) **9** und 10 mg (0,11 mmol) Oxalsäure gegeben. Es wurde 1 Std. bei RT. gerührt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des mit **12** angereicherten Rohproduktes an SiO₂ in Hexan/Äther 4:1 ergab 11 mg (39%) Diastereomergemisch **12**.

3.3. *Thermolyse von 12*. Eine Lösung von 100 mg (0,42 mmol) **12** in 0,5 ml Toluol wurde 2 Std. auf 200° (Bombenrohr) erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i.V. entfernt und der Rückstand an basischem Al₂O₃ (Woelm, Aktivität IV) in Äther/Pentan 1:2 chromatographiert, wobei 65 mg (70%) Diastereomergemisch **9** sowie 4,6 mg (5%) **13** [3] anfielen.

3.4. *Baseninduzierte Umwandlung von 12 in 14 (A+B)*. Ein Gemisch aus 20,9 mg (0,088 mmol) **12**, 2,2 mg (0,09 mmol) NaH und 2 ml abs. THF wurde 30 Min. auf 60° erhitzt. Das Reaktionsgut wurde in Äther aufgearbeitet und das Rohprodukt an SiO₂ in Pentan/Äther 1:1 chromatographisch aufgetrennt in 5,2 mg (25%) **14A** [3] und 8,0 mg (38%) **14B** [3].

3.5. *Hydrolyse von 10*. Ein Gemisch von 95,3 mg (0,43 mmol) **10**, 2 ml Dioxan, 1 ml Wasser und 30 mg (0,33 mmol) Oxalsäure wurde 2 Tage bei RT. gerührt und dann in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Pentan 1:1 lieferte 45 mg (44%) **14A** [3] und 38 mg (37%) **14B** [3].

3.6. *Ozonolyse von 10*. Bei -70° wurde in die Lösung von 200 mg (0,91 mmol) **10** in 20 ml Methanol bis zu vollständiger Umsetzung von **10** Ozon eingeleitet (DC.-Kontrolle). Das Reaktionsgut wurde mit N₂-Gas gespült, mit 0,5 ml Dimethylsulfid umgesetzt und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Pentan 3:2 ergab 116 mg (50%) 2-(2'-Acetoxy-1'-propen-1'-yl)-7,7-dimethylcycloheptan-1,4-dion (**15**), Sdp. 180°/0,025 Torr. - UV. (2,7 mg in 2 ml): 292 (106), Endabsorption bis 380. - IR.: 2965m, 2930m, 2900w s, 2870m, 1758s, 1710s, 1470m, 1460m, 1447m, 1432m, 1389m, 1381m, 1370s, 1327m, 1307m, 1266m, 1210s, 1182s, 1150s, 1110m, 1095m s, 1050m, 1015m, 932m, 860w. - ¹H-NMR. (Reinheit ca. 95%): 1,11, 1,15 (2 s, 2 H₃C-C(7)); 1,86 (d, J = 1, 3 H-C(3')); 1,50-1,95 (m, 2 H-C(6)); 2,09 (s, CH₃COO); 2,16-2,65 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(5)); 3,81 (d × d × d, J₁ = J₂ = 9, J₃ = 7,5, H-C(2)); 5,26 (d × qa, J₁ = 9, J₂ = 1, H-C(1')). - ¹³C-NMR.: 19,5, 20,8, 23,2, 25,5 (4 qa, 4 H₃C); 34,5, 39,9, 46,8 (3 t, 3 H₂C); 38,7 (d, C(2)); 114,2 (d, C(1')); 48,3 (s, C(7)); 146,0, 168,4 (2 s, C(2'), CH₃COO); 208,5, 214,0 (2 s, C(1), C(4) oder vice versa). - MS.: 252 (2, M⁺, C₁₄H₂₀O₄), 210 (18), 209 (27), 192 (16), 181 (17), 165 (17), 126 (25), 123 (13), 113 (30), 111 (31), 110 (20), 97 (18), 95 (22), 84 (32), 83 (28), 71 (23), 69 (32), 55 (19), 43 (100).

C₁₄H₂₀O₄ (252,30) Ber. C 66,64 H 7,99% Gef. C 66,72 H 8,06%

3.7. *Umwandlung von 15 zu 16*. Zur Vorlage von 24,6 mg (0,098 mmol) **15** in 10 ml Methylenchlorid wurden 25 mg p-Toluolsulfonsäure gegeben. Das Reaktionsgut wurde 2 Tage bei RT. gerührt, neutral gewaschen und in Äther aufgearbeitet. Die Säulenchromatographie des Rohproduktes an SiO₂ in Äther/Pentan 2:3 ergab 10,2 mg (54%) **6,6,9-Trimethyl-8-oxabicyclo[5.3.0]deca-1(7),9-dien-3-on** (= 2,8,8-Trimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-4-H-cyclohepta[b]furan-5-on; **16**): Sdp. 100°/0,025 Torr. - UV. (0,084 mg in 5 ml): 224 (8700). UV. (2,0 mg in 2 ml): 275 S (220), Endabsorption bis 400. - IR.: 2970s, 2950s s, 2925s, 2905m s, 2885m, 2870m, 1715s, 1626m, 1578m, 1473m, 1453m, 1440m s, 1428m, 1410m,

1397m, 1382m, 1365m, 1338w, 1286w, 1260s, 1235m, 1160m, 1131m, 1125m S, 1105m, 1065w, 1049w, 1010w, 999w, 964m, 940w, - ¹H-NMR.: 1,26 (s, 2 H₃C-C(6)); 1,84-2,00 (m, 2 H-C(5)); 2,18 (d, J = 0,5, H₃C-C(9)); 2,41-2,57 (m, 2 H-C(4)); 3,29 (s, 2 H-C(2)); 5,55 (m, w_{1/2} = 3, H-C(10)). - MS.: 192 (54, M⁺, C₁₂H₁₆O₂), 178 (14), 177 (100), 149 (35), 136 (27), 135 (32), 123 (10), 121 (10), 91 (11), 43 (29).

C₁₂H₁₆O₂ (192,25) Ber. C 74,97 H 8,39% Gef. C 75,01 H 8,51%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenburg und Herrn K. Hiltbrunner (Leitung des NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Für die Aufnahmen der Massenspektren danken wir Frau L. Golgowski (Leitung des MS.-Service: Prof. Dr. J. Seibl).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 113. Mitt.: K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 2212 (1980).
- [2] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, *Helv.* 57, 2704 (1974).
- [3] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 62, 1645 (1979).
- [4] B. Frei, G. de Weck, K. Müllen, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 62, 553 (1979).
- [5] L. A. Paquette, J. H. Barrett, R. P. Spitz & R. Pitcher, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3417 (1965).
- [6] H. Hofmann & P. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1597.
- [7] K. Murato, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [8] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 63, 1833 (1980).
- [9] W. C. Still, M. Kahan & A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).