

## 221. Photochemische Reaktionen

130. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Zur Photochemie von 5,6-Epoxy-1,3-dienen: Der Einfluss eines 7-Hydroxysubstituenten auf die Carbenbildung<sup>2)</sup>

von Guy de Weck, Norio Nakamura<sup>3)</sup>, Kentaro Tsutsumi<sup>4)</sup>, Hans Richard Wolf<sup>5)</sup>, Bruno Frei  
und Oskar Jeger\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstrasse 16,  
CH-8092 Zürich

(24.VIII.83)

---

#### Photochemistry of 5,6-Epoxy-1,3-dienes: Influence of a 7-Hydroxy Substituent on the Carbene Formation

##### Summary

On singlet excitation ( $\lambda = 254$  nm) in MeCN the hydroxy-epoxydiene (*E*)-**4** undergoes photocleavage to the carbene intermediates **d** and **e** as main processes. The carbene **d**, showing behaviour typical of vinyl carbenes, undergoes addition to the adjacent double bond furnishing the cyclopropenes **5A** + **B**. The carbene **e**, however, undergoes an insertion reaction into the neighbouring carbinol C,H-bond leading to the enol intermediate **21**, which gives rise to the compounds **6A** + **B** and **7A** + **B**. To a lesser extent the products **8A** + **B** are formed *via* another enol intermediate (**32**). On photolysis of (*E*)-**4** in MeOH instead of MeCN the enol intermediates **21** and **32** undergo rapid tautomerisation to the ketones **9A** + **B** (main products) and **11**.

---

**1. Einleitung.** – Aus bisherigen Untersuchungen ist bekannt, dass Epoxydiene unter  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) vorwiegend Carbenfolgeprodukte ergeben. So liefert das Epoxydien (*E*)-**1** ausschliesslich das Produkt eines Carbens vom Typus **a** [3], während die Photolyse des am Sechsering mit einer Methylidengruppe substituierten Epoxydiens (*E*)-**2** auch Produkte ergibt, die sich von einer Carbenzwischenstufe vom Typus **b** ableiten lassen [4]. Die  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung des Diepoxydiens (*E*)-**3** führt zu Produkten der Carbenzwischenstufen **a** bzw. **b** und liefert zudem, im Unterschied zu (*E*)-**1** und (*E*)-**2**,

---

<sup>1)</sup> 129. Mitteilung s. [1].

<sup>2)</sup> Teil II; Teil I s. [2].

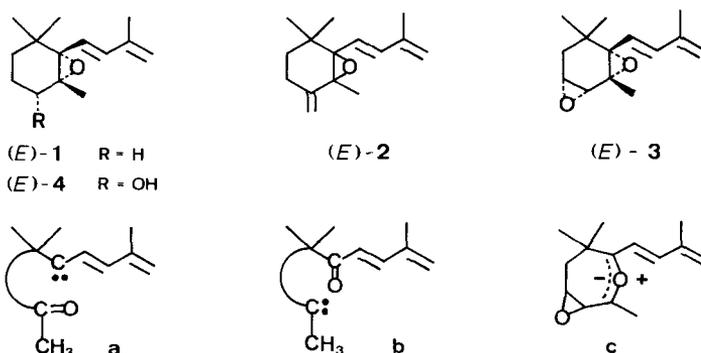
<sup>3)</sup> Chemical Research Laboratories, Sankyo Co. Ltd., Hiromachi 1–2–58, Shinagawa-ku, Tokyo 140, Japan.

<sup>4)</sup> Tokyo Research Laboratory, Japan Synthetic Rubber Co. Ltd., 5–1, 3-Chome Higashi-Yurigaoka Asao-ku, Kawasaki 214, Japan.

<sup>5)</sup> F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel.

auch Verbindungen, deren Vorläufer das Ylid **c** ist [1]. In der vorliegenden Arbeit wird über die Untersuchung der  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) von (*E*)-**4** berichtet<sup>6)</sup>. Hierbei sollte abgeklärt werden, ob bei (*E*)-**4**, das am Sechsring eine OH-Funktion trägt, in Analogie zur Singulett-Anregung von (*E*)-**3** nebst dem Produkt der Carbenzwischenstufe **a** ebenfalls Produkte einer Carben- und/oder Ylidzwischenstufe vom Typus **b** bzw. **c** gebildet werden.

Da sich Carbenzwischenstufen durch OH-Funktionen intra- und intermolekular abfangen lassen [5] [6], wurde im weiteren bei der  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung von (*E*)-**4** erwartet, dass sich die Zwischenstufen vom Typus **a** bzw. **b** durch Carbeninsertion in die O, H-Bindung zu Produkten stabilisieren.



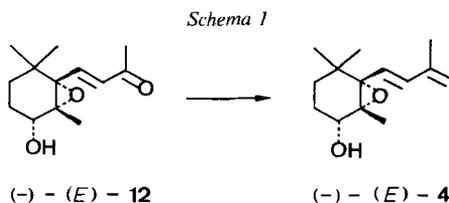
**2. Bestrahlungsversuche.** - 2.1. *Photolysen von (E)-4*. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

2.2. *Photolyse von (E)-4 in CD<sub>3</sub>OD*. Die Bestrahlung einer ca. 0,08 M Lösung von (*E*)-**4** in CD<sub>3</sub>OD unter Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Umsatz ca. 85%) ergab [D<sub>3</sub>]**9A** (7%).

2.3. *Photolyse von (-)-(E)-4<sup>7)</sup> in MeCN*. Bei der Bestrahlung einer ca. 0,07 M Lösung von (-)-(*E*)-**4** ( $[\alpha]_D = -5^\circ$ ) in MeCN (Umsatz ca. 90%) konnten (*E*)-**6A** (4%, ca. 95proz. rein;  $[\alpha]_D = -1^\circ$ ; Racemat<sup>8)</sup>) und **7A** (1%, ca. 95proz. rein;  $[\alpha]_D = -2,5^\circ$ ; Racemat<sup>8)</sup>) isoliert werden.

<sup>6)</sup> Für die Resultate der Tripletsensibilisierung (Aceton,  $\lambda > 280$  nm) von (*E*)-**4** s. [2].

<sup>7)</sup> Die Wittig-Olefinierung von (-)-(*E*)-**12** ( $[\alpha]_D = -64^\circ$ ) [7] (s. *Schema 1*) ergab (-)-(*E*)-**4** ( $[\alpha]_D = -5^\circ$ ) in 51proz. Ausbeute.



<sup>8)</sup> Die Verbindung zeigte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in der Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagenz Eu(tfc)<sub>3</sub> das gleiche Verhalten wie das Racemat (vgl. *Exper. Teil*).

Tabelle. Ergebnisse der Photolysen von (E)-4 ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ )

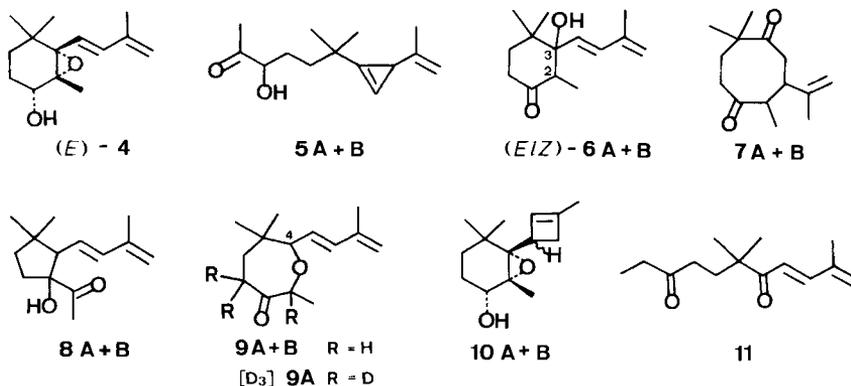
Lsgm.	Umsatz (%)	Produktverteilung <sup>a)</sup> (%)												
		5A + B	(E)-6A	(E)-6B	(Z)-6A	(Z)-6B	7A	7B	8A	8B	9A	10A	10B	11
MeCN <sup>b)</sup>	94	18	20	8	2	1	2	1	7	7	-	5	5	-
Pentan <sup>b)</sup>	75	6	2	1	2	1	-	-	1	-	-	3	5	1
MeOH <sup>b)c)</sup>	75	5	-	-	-	-	-	-	-	-	14 <sup>d)</sup>	1	1	4

<sup>a)</sup> Die Produktverteilung wurde aus der SC der Rohprodukte in Verbindung mit der GC- bzw. der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse abgeschätzt.

<sup>b)</sup> Im weiteren wird eine Verbindung nachgewiesen (2% in MeCN, 7% in Pentan bzw. MeOH), welche chromatographisch nicht von (E)-4 abgetrennt werden konnte. Die Kopplungskonstante  $J = 13 \text{ Hz}$  des im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (80 MHz) einer Mischfraktion beobachteten AB-Systems bei 5,74 ppm weist auf (Z)-4 hin.

<sup>c)</sup> Unter Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

<sup>d)</sup> Bei der Verwendung von wenig  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  konnte ein Isomer 9B isoliert werden, das rasch zu 9A epimerisiert (s. *Exper. Teil*).

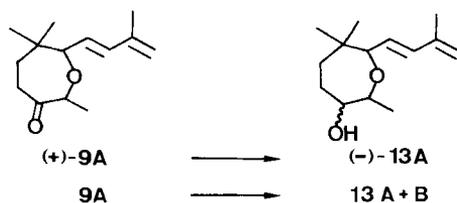


2.4. *Photolyse von (-)-(E)-4 in MeOH.* Bei der Bestrahlung einer ca. 0,08 M Lösung von (-)-(E)-4 ( $[\alpha]_D = -5^\circ$ ) in MeOH (Umsatz ca. 70%) konnte (+)-9A (5%, 98proz. rein;  $[\alpha]_D = +108^\circ$ ; optische Reinheit > 95%<sup>9)</sup>) isoliert werden.

2.5. *Bestrahlung von (E)-6A bzw. (E)-6B.* a) Eine ca. 0,2 M Lösung von (E)-6A in  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde im Quarz-NMR-Rohr bestrahlt. Der GC- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse ent-

<sup>9)</sup> Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Überprüfung der optischen Reinheit von (+)-9A durch Zugabe von  $\text{Eu}(\text{tfc})_3$  war nicht möglich, da racemisches 9A auch in Gegenwart von mehr als einem Äquivalent des chiralen Shift-Reagenzes keine Aufspaltung der Produktsignale zeigte. Die Reduktion von (+)-9A lieferte als Hauptprodukt den Alkohol (-)-13A ( $[\alpha]_D = -32^\circ$ ) (s. *Schema 2*), dessen optische Reinheit mehr als 95% betrug (vgl. *Exper. Teil*).

Schema 2



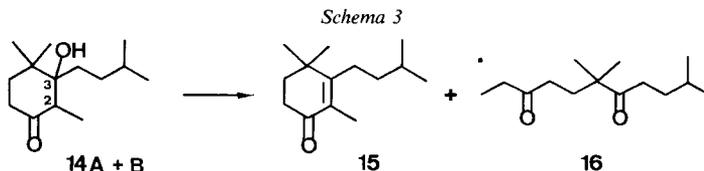
sprechend lag nach 6 Std. ein (7:3)-Gemisch von (*E*)-**6A** und (*Z*)-**6A** vor. *b*) Die Bestrahlung einer ca. 0,1 M Lösung von (*E*)-**6B** unter den gleichen Bedingungen lieferte nach 6 Std. ein (7:3)-Gemisch von (*E*)-**6B** und (*Z*)-**6B**.

2.6. *Bestrahlung von 9A*. Eine ca. 0,4 M Lösung von **9A** in CD<sub>3</sub>CN wurde im Quarz-NMR-Rohr bestrahlt. Gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Analyse konnte lediglich unspezifische Produktbildung festgestellt werden.

3. *Struktur der Produkte*. – Die *Cyclopropene 5A + B* fielen als (2:3)-Gemisch von Diastereomeren (vgl. <sup>1</sup>H-NMR- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Daten im *Exper. Teil*) an, das nicht aufgetrennt werden konnte. Der Strukturvorschlag beruht auf dem Vergleich der Spektraldaten des Gemisches von **5A + B** mit denjenigen des Cyclopropens, das bei der Photolyse von (*E*)-**1** erhalten wurde [3].

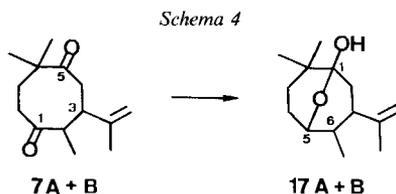
Die Struktur der *β-Hydroxyketone (E/Z)-6A + B* ergibt sich eindeutig aus den Spektraldaten (s. *Exper. Teil*). Der Versuch der basenkatalysierten Epimerisierung von (*E*)-**6A** mit Et<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub><sup>10)</sup> in Benzol ergab nur zu 6% (*E*)-**6B** und als Hauptprodukt (35%) das Ketodienon **11**. Die Verbindung **11** stellt das Produkt einer Retroaldolreaktion von (*E*)-**6A** dar<sup>11)</sup>. Um die Verbindungen mit gleicher relativer Konfiguration am C(2) und C(3) zu identifizieren, wurden die vier Isomeren der Struktur **6** katalytisch hydriert (10% Pd/C), wobei die gesättigten *β*-Hydroxyketone **14A** bzw. **14B** anfielen (s. *Schema 3*). Zudem lieferte die Bestrahlung von (*E*)-**6A** und (*E*)-**6B** die Isomerengemische (*E/Z*)-**6A** bzw. (*E/Z*)-**6B** (vgl. *Exper. Teil*).

Des weiteren ergab die Säurebehandlung von **14A** bzw. **14B** ein Gemisch des Enons **15** und des Diketons **16** (s. *Schema 3*). Letzteres wurde auch durch katalytische Hydrierung (10proz. Pd/C) des Ketodienons **11** erhalten.



Die Struktur der 1,5-Diketone **7A + B** (s. *Schema 4*) wurde aus den Spektraldaten abgeleitet. Zunächst fällt im IR-Spektrum von **7B** eine starke Carbonylabsorptionsbande bei 1710 cm<sup>-1</sup> auf, und entsprechend findet man im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei *s* bei 212,6 und 214,1 ppm für zwei Carbonyl-C-Atome. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>12)</sup> (300 MHz) von **7B** zeigt für die CH<sub>3</sub>-Gruppe und das H-Atom am C(2) ein *d* bei 1,12 ppm bzw. ein *dq* bei 2,74 ppm, sowie für die Methyliden-H-Atome zwei *m* bei 4,68 und 4,93 ppm. Die Signale der H-Atome am C(4) erscheinen als *AB*-System bei 2,63 ppm und zeigen je eine Kopplung (*J*<sub>1</sub> = 12,5, *J*<sub>2</sub> = 3 Hz) mit dem allylischen H-Atom am C(3). Für die NMR-Daten von **7A** s. *Exper. Teil*.

Die Reduktion von **7A** und **7B** mit NaBH<sub>4</sub> ergab die Hemiacetale **17A** bzw. **17B** (s. *Schema 4*). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **17B** geht aus der Multiplizität der Signale bei 98,8 ppm (*s*, C(1)) und 73,0 ppm (*d*, C(5)) hervor, dass nur eine Ketofunktion in **7B** reduziert wurde, und dass das primäre Reduktionsprodukt vollständig zum Hemiacetal **17B** cyclisiert. Den Daten der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zufolge, verläuft die Reduktion an beiden Isomeren mit gleicher Regioselektivität. So erscheint im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17A** das Signal des



<sup>10)</sup> In Gegenwart von Et<sub>3</sub>N/Benzol oder SiO<sub>2</sub>/Benzol zeigte (*E*)-**6A** keine Reaktion.

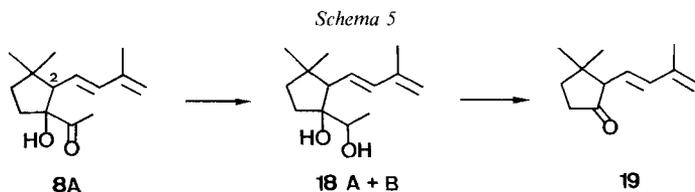
<sup>11)</sup> Bemerkenswert ist der Befund, dass die Verbindung (*Z*)-**6A** bei der Behandlung mit Et<sub>3</sub>N/SiO<sub>2</sub> in Benzol nicht reagiert.

<sup>12)</sup> Die Zuordnung der H-Atome folgt aus Entkopplungsexperimenten (s. *Exper. Teil*).

Brückenkopf-H-Atome bei 3,56 ppm als *ddd* ( $J_1 = 1,7$ ,  $J_2 = 5,8$ ,  $J_3 = 10,5$ ). Für das Isomer **17B** hingegen, tritt bei 4,31 ppm ein *dd* ( $J_1 = 6,6$ ,  $J_2 = 10,7$ ) mit verbreiterten Signalen auf, das bei der selektiven Entkopplung des H-Atoms am C(6) zu einem *m* zusammenfällt (vgl. Entkopplungsexperimente im *Exper. Teil*), wodurch belegt ist, dass in den 1,5-Diketonen **7A** und **7B** regioselektiv die Ketofunktion am C(1) reduziert wurde.

Die Struktur der  $\alpha$ -Ketoalkohole **8A** + **B** wurde aus den Spektraldaten abgeleitet und durch chemischen Abbau des Isomers **8A** belegt. Die UV-Spektren von **8A** und **8B** ( $\lambda_{\max}$  bei 233 nm ( $\epsilon = 22930$ ) bzw. 229 nm ( $\epsilon = 21340$ )) sowie Daten der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren weisen auf das Vorliegen einer (*E*)-3-Methyl-1,3-butadienyl Seitenkette hin, welche über ein tert. C-Atom mit dem Fünfring verknüpft ist. So erscheint das Signal des H-Atoms am C(2) als *d* und weist mit dem Signal des olefinischen H-Atoms (H-C(1')) eine Kopplung von 9 bzw. 10 Hz auf. Die *s* bei 2,16 bzw. 2,14 ppm in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sowie die Carbonylschwingungsbanden bei 1705 bzw. 1710  $\text{cm}^{-1}$  in den IR-Spektren weisen auf das Vorliegen von Acetylgruppen hin. Für das quaternäre C(1)-Atom erscheint im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **8A** ein *s* bei 89,1 ppm.

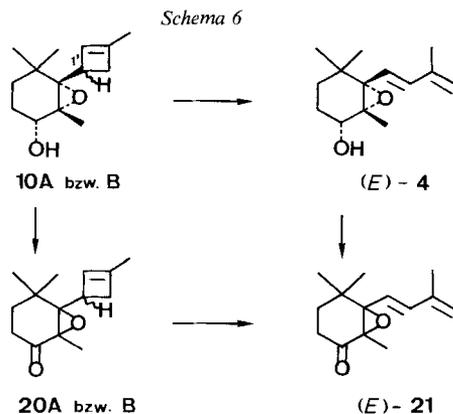
Die  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion von **8A** (s. *Schema 5*) lieferte die diastereomeren Diole **18A** und **18B**, welche durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  aufgetrennt wurden (für die Spektraldaten s. *Exper. Teil*). Die oxydative Spaltung des Diolgemisches **18A** + **B** mit  $\text{NaIO}_4$  ergab die Verbindung **19**, welche im IR-Spektrum bei 1742  $\text{cm}^{-1}$  eine für Cyclopentanone charakteristische Carbonylschwingungsbande aufweist.



Die Strukturabklärung der diastereomeren  $\alpha$ -Ketoäther **9A** + **B** erfolgte aus den Spektraldaten. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **9A** und **9B** weisen wiederum auf das Vorliegen einer (*E*)-3-Methyl-1,3-butadienyl Seitenkette hin, welche über ein tert. C-Atom mit dem Siebenring verknüpft ist. Charakteristisch für die  $\alpha$ -Ketoäther Teilstruktur ist ein stark tieffeldverschobenes *q* (3,90 bzw. 4,18 ppm), welches durch Kopplung mit der  $\text{CH}_3\text{-C}(2)$  aufgespalten ist ( $J = 6$  bzw. 7 Hz). Zudem erscheinen im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **9A** für die Äther-C-Atome *d* bei 82,7 bzw. 90,0 ppm.

Die basenkatalysierte Epimerisierung ( $\text{MeOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) von **9A** bzw. **9B** führte in beiden Fällen zu einem (9:1)-Gemisch von **9A** + **B** (s. *Exper. Teil*). Die aus der Photolyse von (*E*)-**4** in  $\text{CD}_3\text{OD}$  erhaltene trideuterierte Verbindung [ $\text{D}_3$ ]**9A** zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die  $\text{CH}_3\text{-C}(2)$  erwartungsgemäss ein *s*. Schliesslich lieferte die Reduktion von **9A** mit  $\text{NaBH}_4$  (s. *Schema 2*) die diastereomeren Alkohole **13A**<sup>13</sup>) und **13B** (bzgl. der Spektraldaten s. *Exper. Teil*).

Die Struktur der Cyclobutene **10A** + **B** (s. *Schema 6*) wurde aus dem Vergleich der Spektraldaten mit denjenigen von (*E*)-**4** abgeleitet. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt, dass die Epoxycyclohexanol-Teilstruktur



<sup>13</sup>) Die Verbindung **13A** wurde im Zusammenhang mit der Bestimmung der enantiomeren Reinheit des optisch aktiven  $\alpha$ -Ketoäthers (+)-**9A** hergestellt (vgl. *Fussnote 9*).

erhalten ist. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind für die H-Atome des Cyclobutenringes erwartungsgemäss stark aufgespaltene Signale zu beobachten. Bedingt durch thermische Cyclobuten $\rightarrow$ Butadien Isomerisierung zeigen **10A** und **10B** im MS das gleiche Fragmentierungsverhalten wie (*E*)-**4**. Strukturbelegend wurden daher **10A** bzw. **10B** bei  $115^\circ$  thermolysiert (s. *Schema 6*) und aus beiden Verbindungen wurde (*E*)-**4** erhalten. Dies beweist, dass sich **10A** und **10B** lediglich in der Konfiguration am C(1') des Cyclobutenringes unterscheiden. Die Oxidation von **10A** und **10B** mit Pyridiniumchlorochromat lieferte die  $\alpha,\beta$ -Epoxy cyclohexanone **20A** bzw. **20B**, welche thermisch in das bekannte Ketoepoxydien (*E*)-**21** [8] übergeführt wurden<sup>14</sup>).

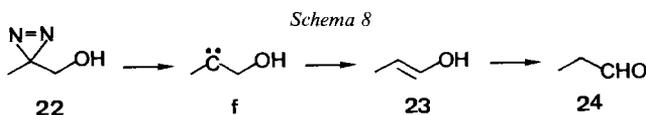
**4. Diskussion.** – Das bei der  $^1\pi,\pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) von (*E*)-**4** erhaltene Produktbild weist im Vergleich zu demjenigen der Epoxydiene (*E*)-**1**–(*E*)-**3** lediglich die Cyclopropene **5A** + **B** als übereinstimmenden Produkttyp auf. Wie erwartet erfährt das Epoxydien (*E*)-**4** Cycloeliminierung zur Vinylcarbenzwischenstufe **d** (s. *Schema 7*), aus welcher die Cyclopropene **5A** + **B** gebildet werden<sup>15</sup>). Die in MeCN als Hauptprodukte anfallenden  $\beta$ -Hydroxyketone (*E/Z*)-**6A** + **B** sowie die Diketone **7A** + **B** hingegen sind vermutlich Folgeprodukte der Carbenzwischenstufe **e**<sup>15</sup>), aus welcher durch Insertion in die C, H-Bindung am Carbinolzentrum zunächst die Enolzwischenstufe **21**<sup>16</sup>) gebildet<sup>17</sup>)<sup>18</sup>) wird. In MeCN reagiert die Enolzwischenstufe **21** einerseits in einer Aldolreaktion zu den isomeren  $\beta$ -Hydroxyketonen der Struktur **6** und andererseits – in untergeordnetem Masse – einer [2 + 2]-Cycloaddition entsprechend zu den hier postulierten, jedoch nicht nachgewiesenen Additionsprodukten der Struktur **29**<sup>19</sup>), die in einer Retroaldolreaktion in die isomeren 1,5-Diketone **7A** + **B** zerfallen<sup>20</sup>).

<sup>14</sup>) Die Oxidation von (*E*)-**4** mit Pyridiniumchlorochromat liefert ebenfalls (*E*)-**21**.

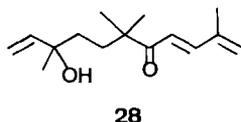
<sup>15</sup>) Für eine neuere Untersuchung zum Mechanismus der Carbenbildung aus Epoxyenonen und -dienen s. [9].

<sup>16</sup>) Der Befund, dass die  $^1\pi,\pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) von optisch aktivem (–)-(*E*)-**4** racemisches (*E*)-**6A** und **7A** liefert, belegt, dass die Bildung der Produkte der Struktur **6** und **7** über eine symmetrische Zwischenstufe (**21**) verlaufen muss.

<sup>17</sup>) Eine analoge 1,2-H-Wanderung wurde bei der Thermolyse des Diazirins **22** (s. *Schema 8*) beobachtet, welches ausgehend von der Carbenzwischenstufe **f** über das Enol **23** ausschliesslich Propanal (**24**) ergibt [10]. Aus dem Befund dieser regioselektiven 1,2-H-Wanderung lässt sich ableiten, dass in  $\alpha$ -Hydroxycarbenen die H-Atome am Carbinolzentrum bevorzugt wandern.

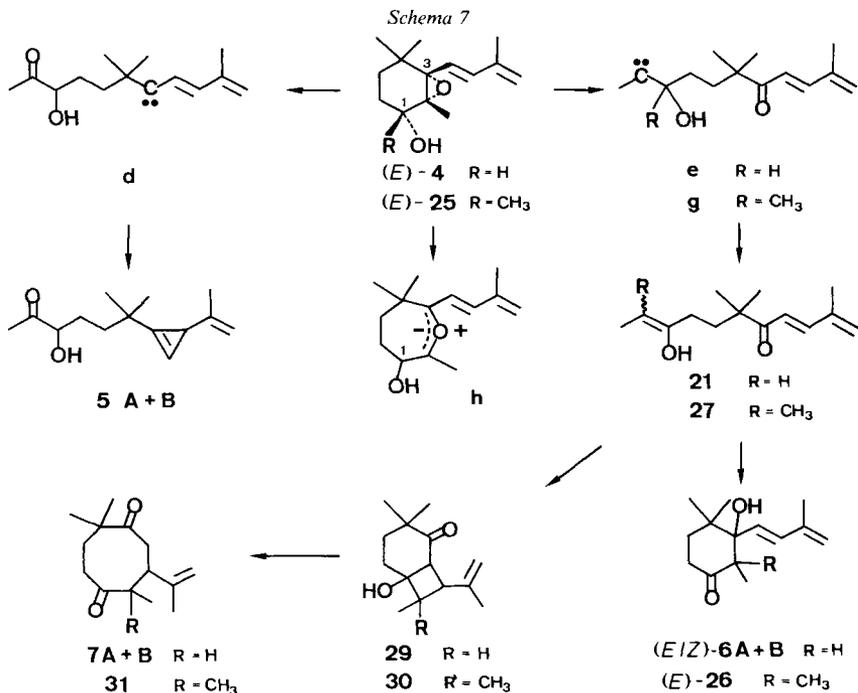


<sup>18</sup>) In diesem Zusammenhang sind auch die Resultate der  $^1\pi,\pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) des am C(1) methylierten Hydroxyepoxydiens (*E*)-**25** interessant (s. *Schema 7*): Im Gegensatz zur Photolyse von (*E*)-**4** stellt das den Verbindungen **6** entsprechende  $\beta$ -Hydroxyketon (*E*)-**26** lediglich ein Nebenprodukt dar. Hier wird in der Carbenzwischenstufe **g** die 1,2-Wanderung der Carbinolmethylgruppe zur Enolzwischenstufe **27** offensichtlich durch die 1,2-H-Wanderung aus der terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppe unter Ausbildung des tertiären Allylkohols **28** konkurrenziert [11].



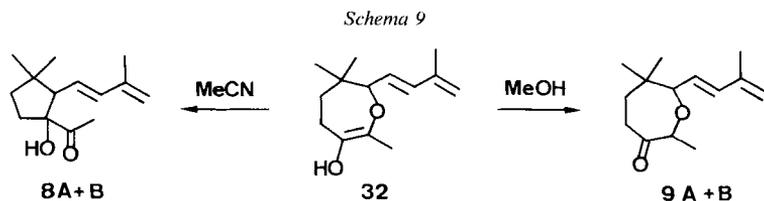
<sup>19</sup>) Ein entsprechendes Cycloadditionsprodukt der Struktur **30** konnte tatsächlich bei der Bestrahlung von (*E*)-**25** (s. *Schema 7*) isoliert werden. Das 1,5-Diketon **31** wurde erst bei der Behandlung von **30** mit NaOMe erhalten [11].

<sup>20</sup>) Als alternativer Mechanismus für die Bildung von **7A** + **B** könnte eine intramolekulare *Michael*-Reaktion der Enolzwischenstufe **21** diskutiert werden.



In MeOH hingegen, liefert die Enolzwischenstufe **21** das Keton **11** (s. Tabelle). Wie erwartet, ist in MeOH die Ketonisierung von **21**→**11** schneller als die in MeCN beobachteten Folgereaktionen der Enolzwischenstufe **21**→**(E/Z)-6A+B** bzw. **21**→**29**→**7A+B**<sup>21)</sup>.

Eine analoge Lösungsmittelabhängigkeit der Produktebildung liegt für die  $\alpha$ -Hydroxyketone **8A+B** und die  $\alpha$ -Ketoäther **9A+B** vor. So werden in MeCN einzig **8A+B** isoliert, während in MeOH **9A+B** gebildet werden (s. Tabelle). Es wird angenommen, dass **(E)-4** in einer 1,3-homostatropen Verschiebung<sup>22)</sup> des H-C(1)-Atoms an das C(3) die Enolzwischenstufe **32** (s. Schema 9) ausgebildet wird, die in MeCN stabilisiert wird und einer 1,3-sigmatropen Umlagerung entsprechend zu



<sup>21)</sup> Es ist bekannt, dass polare aprotische Lösungsmittel (z. B.: DMF, DMSO, MeCN) Enole durch H-Brückenbildung stabilisieren, während protische Lösungsmittel (z. B.: Alkohole, H<sub>2</sub>O, HOAc) die Enol→Keton Tautomerisierung katalysieren [12] [13].

<sup>22)</sup> Als Alternative wäre auch eine 1,4-Verschiebung des H-C(1) aus dem Ylid **h** (s. Schema 7) zu diskutieren.

**8A + B** weiterreagiert<sup>23</sup>). In MeOH hingegen wandelt sich das Enol **32** in die  $\alpha$ -Ketoäther **9A + B** um. Es konnte gezeigt werden, dass die H-Verschiebung, welche zu **9A + B** führt intramolekular und stereospezifisch verläuft. So wurde bei der Bestrahlung von (*E*)-**4** in CD<sub>3</sub>OD das am C(4) nicht deuterierte Produkt [ $D_3$ ]**9A** erhalten<sup>24</sup>), und die Photolyse von (–)-(*E*)-**4** (in MeOH) lieferte den optisch aktiven  $\alpha$ -Ketoäther (+)-**9A** (optische Reinheit > 95%<sup>25</sup>)).

Schliesslich konnten bei der  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) von (*E*)-**4** erstmals die Cyclobutene **10A + B** isoliert werden. Zuvor sind bei den Epoxydienen (*E*)-**1**–(*E*)-**3** die entsprechenden Produkte einer electrocyclischen Reaktion der Dienseitenkette nicht nachgewiesen worden.

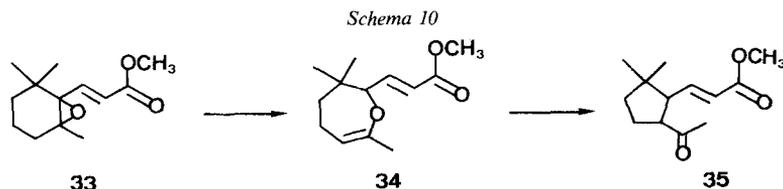
Auf die in der Einleitung erwähnte Fragestellung zurückkommend kann festgestellt werden, dass sich das Hydroxyepoxydienen (*E*)-**4** bzgl. Carbenbildung analog zum Di-epoxydienen (*E*)-**3** verhält. Die  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) der beiden Epoxydiene liefert Folgeprodukte der Carbenzwischenstufen vom Typus **a** und **b** im Verhältnis ca. 1:2. Im Vergleich zum nicht substituierten Epoxydienen (*E*)-**1** tritt bei der Photolyse der Verbindungen (*E*)-**2**<sup>25</sup>)–(*E*)-**4**, die zusätzlich am Sechsring durch Methyliden- bzw. O-Funktionen substituiert sind, die Bildung von Carbenzwischenstufen vom Typus **b** bevorzugt auf. Die erwarteten Carbeninsertionsreaktionen der Zwischenstufen **d** bzw. **e** in die O, H-Bindung konnten hingegen nicht nachgewiesen werden; offenbar verlaufen die beobachteten Reaktionen der Carbenzwischenstufen **d**→**5A + B** bzw. **e**→**21** schneller.

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

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: D. Manser) ausgeführt. Die Aufnahmen der NMR-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenberg und den Herren F. Bangerter, F. Fehr und M. Langenauer (Leitung des NMR-Service: Prof. J. F. M. Oth). Die Massenspektren verdanken wir Frau L. Golgowski (Leitung des MS-Service: Prof. J. Seibl). Wir danken Herrn K. Job für die Mitarbeit bei der Herstellung der zu bestrahlenden Substanzen und Herrn M. Rieser für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

<sup>23</sup>) Die Bildung von **8A + B** findet eine Parallele in der Photochemie des Epoxyesters **33**. Bei der  $^1\pi, \pi^*$ -Anregung ( $\lambda = 254$  nm) von **33** (s. Schema 10) in Et<sub>2</sub>O wurden u.a. der Enoläther **34** und das Methylketon **35** erhalten [14].

Nachbestrahlungsversuchen zufolge wird **35** unter 1,3-sigmatroper Umlagerung aus **34** gebildet. Im Falle von **9A** konnte die zu **34**→**35** analoge Umwandlung experimentell nicht nachgewiesen werden (s. *Exper. Teil*).



<sup>24</sup>) Da in CD<sub>3</sub>OD unter Zusatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bestrahlt wird, werden im Produkt **9A** die drei zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen H-Atome durch D ausgetauscht.

<sup>25</sup>) Bei der Bestrahlung von (*E*)-**2** treten Folgeprodukte der Carbenzwischenstufen vom Typus **a** bzw. **b** im Verhältnis von 1:10 auf [4].

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [14]. Die *Kapillar-GC* erfolgte auf einem *Carlo-Erba*-Fraktovap-Gerät (FID-Detektor) mit einer 25-m-*Glaskapillarsäule* *UCON 50 HB 5100*, Innendurchmesser 0,36 mm. Für die präp. HPLC wurde ein Gerät der *Du Pont Instruments* (Modell 830, UV-Spektrophotometer-Detektor) mit einer 25-cm-Säule (SiO<sub>2</sub>; Innendurchmesser 23,6 mm) verwendet. Die *optischen Drehungen* ( $[\alpha]_D$ ) wurden auf einem *Perkin-Elmer* Polarimeter (Modell 241) in einer Mikrozele (1 = 1 dm) in CHCl<sub>3</sub> aufgenommen; die Konzentration  $c$  (g/100 ml Lösung) ist im Text angegeben.

**1. Synthese von (-)-(E)-4.** – Zu einer eisgekühlten Lösung von 5,9 g (26,3 mmol) (-)-(E)-12 [7] in 100 ml abs. Et<sub>2</sub>O wurden unter Ar 200 ml einer ca. 0,2M Lösung von Methylidientriphenylphosphoran in abs. Et<sub>2</sub>O getropft. Es wurde 10 Std. bei RT. gerührt und aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes ergab 1,8 g (31%) (-)-(E)-12 und 2,97 g (51%) (-)-(E)-4, welches im Kugelrohr destilliert wurde (135°/0,02 Torr;  $[\alpha]_D = -5^\circ$  ( $c = 1,037$ )). Optische Reinheit > 95% gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Analyse: Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz) von 16 mg (-)-(E)-4 in 0,5 ml CCl<sub>4</sub> zeigt bei der Zugabe von 3,95 mg Eu(tfc)<sub>3</sub> lediglich die Signale des Komplexes von (-)-(E)-4. Racemisches (E)-4 zeigt unter den gleichen Bedingungen eine Verdoppelung der Signale der CH<sub>3</sub>-C(2) und einer CH<sub>3</sub>-C(4).

**2. Bestrahlungsversuche.** – 2.1. *Photolysen von (E)-4 mit Licht von  $\lambda = 254$  nm.* – 2.1.1. *In MeCN.* Eine Lösung von (E)-4 [2] (3,5 g, 15,77 mmol) in MeCN (250 ml) wurde bis zu 94proz. Umsatz bestrahlt (Quartz, Lampe A, Anordnung I). Die «Flash»-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 20:1 bis 10:1) lieferte fünf Fraktionen. Während die komplexen Produktgemische in den apolaren Fraktionen durch mehrmalige Chromatographie aufgetrennt werden konnten, wurden die polaren Fraktionen zuerst acetyliert und anschliessend chromatographiert. Es wurde folgende Produktverteilung<sup>26)</sup> ermittelt: 18% **5A** + **B**<sup>27)</sup>, 20% (E)-6A, 8% (E)-6B, 2% (Z)-6A, 1% (Z)-6B, 2% **7A**, 1% **7B**, 7% **8A**<sup>28)</sup>, 7% **8B**<sup>28)</sup>, 5% **10A**<sup>29)</sup>, 5% **10B**<sup>29)</sup>, sowie 2% einer Verbindung<sup>30)</sup>, die im Gemisch mit (E)-4 anfing.

*3-Hydroxy-6-(3'-isopropenyl-1'-cyclopropenyl)-6-methyl-2-heptanon (5A + B; ca. (3:2)-Gemisch von Diastereomeren).* Sdp. 100°/0,05 Torr. UV (0,205 mg/1 ml): 227 sh (325). UV (1 mg/1 ml): Endabsorption bei 340. IR: 3490w br., 3075w, 2970s, 2930s, 2865m, 1765w, 1715s, 1632w, 1468m, 1450m, 1385w, 1370m sh, 1360m, 1275m, 1250m, 1192w, 1120w, 1095m, 1072w, 1025w, 962w, 985w, 975m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,12, 1,15 (2 s, 3 H-C(7), CH<sub>3</sub>-C(6)); 1,50 (m,  $w_{1/2} = 3$ , CH<sub>3</sub>-C(=CH<sub>2</sub>)-C(3')); 1,40–1,65 and 1,70–2,00 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 2,17 (d,  $J = 1,5$ , H-C(3')); 2,19 (s, 3 H-C(1)); 3,45 (m,  $w_{1/2} = 8$ , HO-C(3)); 4,16 (m,  $w_{1/2} = 8$ , H-C(3)); 4,68, 4,76 (2 m,  $w_{1/2} = 6$ , CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(3')); 6,57 (m,  $w_{1/2} = 3$ , H-C(2')); Signale des anderen Diastereomeren: 1,13 and 1,14 (2 s, 3 H-C(7), CH<sub>3</sub>-C(6)). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 20,1, 25,9, 26,0, 26,1 (4 q, 4 CH<sub>3</sub>); 28,9, 36,0 (2 t, C(4), C(5)); 107,2 (t, CH<sub>2</sub>=C); 25,1 (d, C(3')); 77,0 (d, C(3)); 100,3 (d, C(2')); 34,5 (s, C(6)); 131,5, 150,6 (2 s, CH<sub>2</sub>=C, C(1')); 209,9 (s, C(2)); Signale des anderen Diastereomeren: 20,1, 26,5 (2 q, 2 CH<sub>3</sub>); 36,3 (t, C(4) oder C(5)); 77,0 (d, C(3)); 107,2 (t, CH<sub>2</sub>=C). MS: 222 (9,  $M^+$ , C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 179 (13), 161 (10), 135 (11), 133 (21), 123 (22), 122 (20), 121 (100), 119 (26), 107 (16), 105 (38), 93 (21), 91 (27), 81 (17), 79 (19), 77 (19), 69 (18), 55 (19), 45 (13), 43 (44), 39 (25).

*(E)-3-(3'-Methyl-1',3'-butadienyl)-3-hydroxy-2,4,4-trimethylcyclohexanon (Isomer (E)-6A).* Schmp. 105–107° (aus Hexan). UV (0,114 mg/10 ml MeCN): 228 sh (24300), 232 (25900). UV (1,230 mg/2 ml CH<sub>3</sub>CN): 287 sh (65), Endabsorption bis 320. IR: 3610m, 3520w, 3080w, 3030w, 2970s, 2940m, 2870w, 1785w, 1715s, 1605m, 1470w, 1455m sh, 1450m, 1435m, 1425m, 1385m, 1375m, 1365m, 1340m, 1325m, 1310w, 1295w, 1265m, 1235w, 1205w, 1175w, 1150m, 1123w, 1095w, 1060w, 1005m, 980m sh, 970m, 960m, 945w, 905w, 890m, 870w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,83 (d,  $J = 6$ , CH<sub>3</sub>-C(2)); 0,88, 1,19 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,61 (s, HO-C(3)); 1,32–1,66 (m, H-C(5)); 1,81 (m,  $w_{1/2} = 2$ , CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,94–2,52 (m, H-C(5), 2 H-C(6)); 2,68 (q,  $J = 6$ , H-C(2)); 4,93 (m,  $w_{1/2} = 4$ , 2 H-C(4')); 5,90 (AB-System,  $J = 16$ ,  $\delta_A = 5,57$ ,  $\delta_B = 6,23$ , H-C(1'), H-C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 8,3, 18,8,

<sup>26)</sup> Die Produktverteilung wurde aus der <sup>1</sup>H-NMR- und der GC-Analyse der Chromatografiefraktionen abgeschätzt.

<sup>27)</sup> Das Diastereomerenmischung **5A** + **B** konnte selbst durch HPLC nicht aufgetrennt werden. Für die analytischen Daten des Acetatgemisches von **5A** + **B** s. [15].

<sup>28)</sup> Durch HPLC gereinigt (Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1, 20 ml/Min.).

<sup>29)</sup> Die Isomeren **10A** + **B** konnten über ihre Acetate chromatographisch getrennt werden. Für die analytischen Daten der Acetate von **10A** und **10B** s. [15].

<sup>30)</sup> Vermutlich (Z)-4; s. Fussnote b in der Tabelle.

23,5, 24,3 (4 *q*, 4 CH<sub>3</sub>); 36,4, 38,2 (2 *t*, C(5), C(6)); 116,7 (*t*, C(4')); 48,4 (*d*, C(2)); 131,5, 132,5 (2 *d*, C(1'), C(2')); 38,4 (*s*, C(4)); 83,4 (*s*, C(3)); 140,9 (*s*, C(3')); 211,4 (*s*, C(1)). MS: 222 (16, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 166 (18), 138 (25), 126 (32), 123 (41), 109 (39), 96 (23), 95 (100), 69 (18), 67 (25), 57 (27), 41 (14), 39 (25).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,31) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,53 H 9,85%

**Isomer (E)-6B.** Schmp. 88–90° (aus Hexan). UV (0,170 mg/10 ml MeCN): 233 (21 150). UV (1,435 mg/2 ml MeCN): Endabsorption bis 340. IR: 3610*w*, 3085*w*, 3030*w*, 2970*m*, 2935*m*, 2910*m* sh, 2870*w*, 1785*w*, 1711*s*, 1608*m*, 1465*w* sh, 1405*m* sh, 1450*m*, 1435*m*, 1427*m*, 1385*m*, 1377*w*, 1365*w*, 1340*w*, 1315*w*, 1295*w*, 1268*w*, 1222*w*, 1182*w*, 1153*w*, 1100*m*, 1063*w*, 1032*w*, 1005*m*, 972*m*, 945*m*, 892*m*, 868*w*. <sup>1</sup>H-NMR: 0,84 (*d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>–C(2)); 0,90, 1,27 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4)); 1,63 (*s*, HO–C(3)); 1,77 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 2, CH<sub>3</sub>–C(3')); 1,65–1,70 und 2,10–2,65 (*m*, 2 H–C(5), 2 H–C(6)); 2,76 (*q*, *J* = 6, H–C(2)); 4,91 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, 2 H–C(4')); 5,74 (*AB*-System, *J* = 16, δ<sub>A</sub> = 5,22, δ<sub>B</sub> = 6,26, H–C(1'), H–C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 7,8, 18,7, 21,7, 25,3 (4 *q*, 4 CH<sub>3</sub>); 35,3, 38,1 (2 *t*, C(5), C(6)); 116,7 (*t*, C(4')); 51,2 (*d*, C(2)); 128,8 134,0 (2 *d*, C(1'), C(2')); 38,7 (*s*, C(4)); 81,5 (*s*, C(3)); 141,0 (*s*, C(3')); 211,0 (*s*, C(1)). MS: 222 (10, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 204 (60), 189 (37), 171 (12), 163 (16), 161 (18), 148 (38), 147 (28), 138 (18), 133 (64), 127 (52), 126 (20), 123 (25), 119 (45), 109 (30), 105 (37), 95 (100), 91 (28), 77 (14), 67 (30), 57 (80), 55 (27), 43 (15), 41 (35), 39 (15).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,31) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,42 H 9,89%

**Isomer (Z)-6A.** UV (0,165 mg/10 ml): Endabsorption bis 260. UV (1,1 mg/1 ml): 292 sh (48), 300 sh (40), 314 sh (20), Endabsorption bis 330. IR: 3562*s*, 3090*w*, 3010*w* sh, 2975*s*, 2950*s*, 2925*m*, 2875*m*, 1718*s*, 1622*w*, 1475*m*, 1460*m* sh, 1450*m*, 1430*m*, 1390*m*, 1375*m*, 1365*m*, 1346*m*, 1330*m*, 1290*w*, 1255*w*, 1240*w*, 1215*w*, 1188*m*, 1158*m*, 1149*m*, 1122*m*, 1090*w*, 1065*w*, 1010*m*, 980*m*, 965*m*, 950*m*, 908*s*, 868*w*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,00 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>–C(2)); 0,99, 1,25 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4)); 1,85 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>–C(3')); 1,00–2,50 (*m*, 2 H–C(5), 2 H–C(6)); 2,65 (*q*, *J* = 7, H–C(2)); 3,27 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, HO–C(3)); 4,93 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, 2 H–C(4')); 5,68 (*AB*-System, *J* = 12, δ<sub>A</sub> = 5,34, δ<sub>B</sub> = 6,02, *B*-Teil verbreitert, H–C(1'), H–C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 8,95, 23,64, 23,86, 25,48 (4 *q*, 4 CH<sub>3</sub>); 36,29, 38,31 (2 *t*, C(5), C(6)); 113,09 (*t*, C(4')); 48,40 (*d*, C(2)); 130,30, 131,14 (2 *d*, C(1'), C(2')); 38,80 (*s*, C(4)); 86,79 (*s*, C(3)); 145,04 (*s*, C(3')); 211,06 (*s*, C(1)). MS: 222 (9, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 127 (26), 109 (17), 96 (15), 95 (100), 67 (20), 57 (90), 43 (12), 41 (18).

**Isomer (Z)-6B.** UV (0,122 mg/10 ml): Endabsorption bis 260. UV (0,968 mg/1 ml): 275 sh (70), Endabsorption bis 330. IR: 3565*s*, 3085*w*, 2970*s*, 2940*s*, 2905*s* sh, 2875*m*, 1710*s*, 1622*m*, 1475*m* sh, 1462*s*, 1452*s*, 1428*m*, 1385*m*, 1375*m*, 1365*m*, 1345*m*, 1330*m*, 1308*m*, 1285*m*, 1239*m*, 1182*m*, 1158*m*, 1115*m* sh, 1100*s*, 1065*m*, 1030*m*, 1008*m*, 985*w*, 962*w*, 952*w*, 932*m*, 910*s*, 860*w*. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,99 (*d*, *J* = 6, CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,02, 1,25 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4)); 1,5–1,8 (*m*, 2 H–C(5)); 1,85 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, CH<sub>3</sub>–C(3')); 2,2–2,7 (*m*, 2 H–C(6)); 2,79 (*q*, *J* = 6, H–C(2)); 3,62 (*s*, HO–C(3)); 4,97 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, 2 H–C(4')); 5,48 (*AB*-System, *J* = 12, δ<sub>A</sub> = 4,95, δ<sub>B</sub> = 6,01, *B*-Teil verbreitert, H–C(1'), H–C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 8,2, 21,4, 23,7, 26,0 (4 *q*, 4 CH<sub>3</sub>); 35,0, 38,1 (2 *t*, C(5), C(6)); 113,1 (*t*, C(4')); 51,2 (*d*, C(2)); 128,5, 132,5 (2 *d*, C(1'), C(2')); 38,9 (*s*, C(4)); 85,2 (*s*, C(3)); 145,2 (*s*, C(3')); 211,2 (*s*, C(1)). MS: 222 (4, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 138 (10), 125 (12), 126 (25), 123 (27), 109 (36), 96 (20), 95 (100), 67 (20), 57 (39), 55 (15), 43 (16), 41 (35).

**3-Isopropenyl-2,6,6-trimethyl-1,5-cyclooctandion (Isomer 7A).** Schmp. 152° (aus Hexan). UV (1,9 mg/2 ml): 304 (42), Endabsorption bis 380. IR: 3075*w*, 2970*m*, 2930*m*, 2900*m* sh, 2870*w*, 1712*s*, 1642*w*, 1470*w*, 1452*m*, 1450*m*, 1430*w*, 1385*w*, 1372*w*, 1365*w*, 1342*w*, 1335*w*, 1325*w* sh, 1282*w*, 1242*w*, 1325*w* sh, 1200*w*, 1178*w*, 1150*w*, 1118*w*, 1060*w*, 1055*w*, 1015*w*, 958*w*, 922*w*, 902*m*, 892*w*, 885*w*, 865*w*. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 0,90 (*d*, *J* = 6,6, CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,09, 1,14 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(6)); 1,69 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>–C(=CH<sub>2</sub>)–C(3)); 1,70–1,80 (*ddd*, *J*<sub>1</sub> = 14,8, *J*<sub>2</sub> = *J*<sub>3</sub> = 4,3, H–C(7)); 2,01 (*dd*, *J*<sub>1</sub> = 11,8, *J*<sub>2</sub> = 2,8, H–C(4)); 2,44 (*ddd*, *J*<sub>1</sub> = 11,5, *J*<sub>2</sub> = 11,1, *J*<sub>3</sub> = 2,8, H–C(3)); 2,40–2,75 (*m*, H–C(7), 2 H=C(8)); 2,91 (*dq*, *J*<sub>1</sub> = 11,1, *J*<sub>2</sub> = 6,6, H–C(2)); 3,11 (*dd*, *J*<sub>1</sub> = 11,8, *J*<sub>2</sub> = 11,5, H–C(4)); 4,85 (*m* mit Feinstruktur, *w*<sub>1/2</sub> = 4, H–C=C(CH<sub>3</sub>)–C(3)); 4,89 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, H–C=C(CH<sub>3</sub>)–C(3)). Einstrahlen bei 0,90 vereinfacht das *dq* bei 2,91 zu einem *d*, *J* = 11,1; Einstrahlen bei 1,76 vereinfacht das *m* bei 2,40–2,75; Einstrahlen bei 2,01 vereinfacht das *ddd* bei 2,44 zu einem *dd*, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 11,5, und das *dd* bei 3,11 zu einem *d*, *J* = 11,5; Einstrahlen bei 2,91 vereinfacht das *ddd* bei 2,44 zu einem *dd*, *J*<sub>1</sub> = 11,5, *J*<sub>2</sub> = 2,8, und das *d* bei 0,90 zu einem *s*. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, ca. 90% rein): 16,3, 18,6, 20,5, 27,1 (4 *q*, 4 CH<sub>3</sub>); 32,4, 41,8, 42,1 (3 *t*, C(4), C(7), C(8)); 113,3 (*t*, CH<sub>2</sub>=C); 45,3, 51,1 (2 *d*, C(2), C(3)); 48,0 (*s*, C(6)); 145,7 (*s*, CH<sub>2</sub>=C); 212,9, 213,0 (2 *s*, C(1), C(5)). MS: 222 (25, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 126 (36), 124 (95), 123 (19), 110 (39), 109 (23), 96 (27), 95 (65), 82 (100), 81 (18), 70 (14), 67 (35), 57 (16), 55 (26), 43 (15), 41 (45).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,31) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,69 H 9,94%

**Isomer 7B.** Schmp. 93° (aus Hexan). UV (1,6 mg/2 ml): 285 (72), Endabsorption bis 360. IR: 3085w, 2970s, 2935m, 2870m, 1710s, 1645m, 1470m, 1460m, 1450m, 1432m, 1388m, 1378m sh, 1365m, 1345w, 1300w, 1285w, 1265m, 1248m, 1235w sh, 1205w, 1120m, 1100m, 1070w, 1042m, 1025w, 990w, 972w, 958w, 942w, 910m, 895s, 880m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz): 1,12 (d, J = 7,3, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,14, 1,16 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(6)); 1,70-1,80 (m, H-C(7)); 1,76 (m, w<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(=CH<sub>2</sub>)-C(3)); 2,13 (dd, J<sub>1</sub> = 12,5, J<sub>2</sub> = 3, H-C(4)); 2,35-2,56 (m, H-C(7), H-C(8)); 2,67-2,72 (m, H-C(8)); 2,74 (dq, J<sub>1</sub> = 4,5, J<sub>2</sub> = 7,3, H-C(2)); 2,86-2,97 (m, H-C(3)); 3,13 (dd, J<sub>1</sub> = J<sub>2</sub> = 12,5, H-C(4)); 4,68, 4,93 (2 m, w<sub>1/2</sub> = 4, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-C(3)). Einstrahlen bei 1,12 vereinfacht das dq bei 2,74 zu einem d, J = 4,5; Einstrahlen bei 1,6 vereinfacht das m bei 2,35-2,56 und das m bei 2,67-2,72; Einstrahlen bei 2,13 vereinfacht das m bei 2,86-2,97 zu einem br. dd, J<sub>1</sub> = 12,5, J<sub>2</sub> = 4,5, und das dd bei 3,13 zu einem d, J = 12,5; Einstrahlen bei 2,92 vereinfacht das dd bei 2,13 zu einem d, J = 12,5. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 10,4, 21,8, 21,9, 26,6 (4 q, 4 CH<sub>3</sub>); 35,0, 37,3, 39,0 (3 t, C(4), C(7), C(8)); 112,2 (t, CH<sub>2</sub>=C); 47,2, 47,5 (2 d, C(2), C(3)); 47,7 (s, C(6)); 146,4 (s, CH<sub>2</sub>=C); 212,6, 214,1 (2 s, C(1), C(5)). MS: 222 (25, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 126 (47), 125 (13), 124 (95), 123 (32), 111 (15), 110 (33), 109 (30), 97 (15), 98 (25), 99 (75), 83 (16), 82 (100), 81 (22), 70 (24), 69 (18), 67 (39), 57 (24), 56 (18), 55 (38), 53 (20), 43 (20), 42 (15), 41 (55), 39 (22).

{1-Hydroxy-3,3-dimethyl-2-[(E)-3'-methyl-1',3'-butadienyl]-1-cyclopentyl}methylketon (**Isomer 8A**). Sdp. 95°/0,02 Torr. UV (0,288 mg/25 ml): 227 (22350), 233 (22930). UV (0,972 mg/ml): Endabsorption bis 330. IR: 3470m, 3085w, 3045w, 2950s, 2930m sh, 2900m sh, 2870m, 1780w, 1705s, 1608w, 1460w sh, 1452w, 1435w, 1385m sh, 1378m, 1368m, 1358m, 1302w, 1265w, 1226w, 1200w sh, 1190m, 1160w, 1130m, 1085m, 973m, 890m, 872w. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,01, 1,03 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,40-2,30 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 1,80 (m, w<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,16 (s, CH<sub>3</sub>-CO-C(1)); 2,29 (d, J = 9, H-C(2)); 2,29 (d, J = 9, H-C(2)); 3,84 (s, HO-C(1)); 4,86 (m, w<sub>1/2</sub> = 4, 2 H-C(4)); 5,80 (AB-System, J = 16, δ<sub>A</sub> = 5,58, A-Teil aufgespalten zu d, J = 9, H-C(1'), δ<sub>B</sub> = 6,02, H-C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 18,7, 23,2, 23,7, 29,4 (4 q, 4 CH<sub>3</sub>); 36,9, 40,8 (2 t, C(4), C(5)); 115,6 (t, C(4')); 61,5 (d, C(2)); 124,8, 136,3 (2 d, C(1'), C(2')); 43,6 (s, C(3)); 89,1 (s, C(1)); 142,1 (s, C(3')); 210,6 (s, CH<sub>3</sub>-CO-C(1)). MS: 222 (6, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 204 (46), 189 (13), 179 (47), 163 (87), 161 (42), 148 (13), 127 (17), 123 (49), 121 (47), 119 (18), 109 (31), 107 (41), 105 (67), 95 (47), 93 (38), 91 (27), 81 (40), 79 (27), 77 (22), 69 (30), 55 (30), 43 (100), 41 (34).

**Isomer 8B.** Schmp. 86° (aus der Schmelze). UV (0,155 mg/10 ml): 229 (21340), 234 (21770). UV (1,139 mg/1 ml): Endabsorption bis 340. IR: 3610w, 3470m br., 3085w, 3030w sh, 2955s, 2870m, 1785w, 1710s, 1640w, 1608m, 1460m sh, 1452m, 1435m, 1420m, 1385m, 1368s, 1352w, 1300m, 1205m sh, 1192m, 1158w, 1120m, 1082m, 1040w, 975s, 940w, 890s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 0,92, 1,04 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,40-2,50 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 1,78 (m, w<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,14 (s, CH<sub>3</sub>CO-C(1)); 2,31 (d, J = 10, H-C(2)); 2,86 (m, w<sub>1/2</sub> = 8, HO-C(1)); 4,89 (m, w<sub>1/2</sub> = 3, 2 H-C(4)); 5,73 (AB-System, J = 16, δ<sub>A</sub> = 5,35, A-Teil aufgespalten zu d, J = 10, H-C(1'), δ<sub>B</sub> = 6,11, H-C(2')). MS: 222 (6, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 204 (31), 179 (34), 163 (47), 161 (32), 127 (22), 123 (39), 121 (53), 109 (30), 107 (42), 105 (43), 95 (40), 93 (35), 91 (28), 81 (38), 79 (27), 77 (22), 69 (27), 67 (17), 55 (27), 43 (100), 41 (53).

(1R\*, 2R\*, 3S\*)-2,3-Epoxy-2,4,4-trimethyl-3-(3'-methyl-2'-cyclobutenyl)-1-cyclohexanol (**Isomer 10A**). IR: 3595w, 3560w, 3465w br., 3050w, 2960s, 2930s, 2910s, 2870m, 2850m, 1635w, 1470w, 1450w, 1435m sh, 1385m, 1375m, 1365m, 1275w, 1258w, 1230w, 1160w, 1145w, 1125w, 1078w, 1045m, 1035w, 1025m sh, 1015m, 1005w sh, 965w, 925w, 895w, 875w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,99, 1,01 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,38 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 0,80-1,60 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 1,65 (m, mit Feinstruktur, J = 1, w<sub>1/2</sub> = 5, CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,76 (dm, J = 10, w<sub>1/2</sub> = 4, HO-C(1)); 2,36 (m, w<sub>1/2</sub> = 7, 2 H-C(4')); 3,18 (m, w<sub>1/2</sub> = 10, H-C(1')); 3,30-3,60 (m, H-C(1)); 5,74 (m, w<sub>1/2</sub> = 4, H-C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 16,6, 17,1, 24,9, 25,1 (4 q, 4 CH<sub>3</sub>); 26,8, 34,4, 37,9 (3 t, t bei 34,4 überlagert mit s, C(5), C(6), C(4')); 40,1 (d, C(1')); 71,7 (d, C(1)); 130,7 (d, C(2')); 34,4 (s, überlagert mit t, C(4)); 66,4, 72,7 (2 s, C(2), C(3)); 145,1 (s, C(3')). MS: 222 (11, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), gleiches Spektrum wie für (E)-4 [2].

**Isomer 10B.** IR: 3570w, 3470w br., 3050w, 2990m sh, 2965s, 2940s, 2920s sh, 2880m, 2860m, 1640w, 1472m, 1460m sh, 1450m, 1440m, 1388m, 1378m, 1365m, 1295w, 1272w, 1260m, 1230m, 1190w, 1148w, 1130w, 1095w, 1082w, 1072w, 1050s, 1025m, 1012m, 1005m, 990w, 965w, 900w, 895w sh, 880w. <sup>1</sup>H-NMR: 1,01, 1,04 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,38 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 0,60-1,60 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 1,66 (m mit Feinstruktur, J = 1, w<sub>1/2</sub> = 6, CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,92 (d, J = 11, HO-C(1)); 2,25-2,65 (m, 2 H-C(4')); 3,02 (m, w<sub>1/2</sub> = 10, H-C(1)); 3,51 (dm, J = 11, w<sub>1/2</sub> = 8, H-C(1)); 5,71 (m, w<sub>1/2</sub> = 4, H-C(2')). <sup>13</sup>C-NMR (ca. 90% rein): 16,6, 19,3, 23,4, 26,0 (4 q, 4 CH<sub>3</sub>); 27,2, 33,0, 37,9 (3 t, C(5), C(6), C(4')); 41,9 (d, C(1')); 69,9 (d, C(1)); 130,3 (d, C(2')); 35,0 (s, C(4)); 67,2, 72,7 (2 s, C(2), C(3)); 144,4 (s, C(3')). MS: 222 (16, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), gleiches Spektrum wie für (E)-4 [2].

2.1.2. In Pentan. Eine Lösung von (E)-4 (3 g, 13,51 mmol) in Pentan (220 ml) wurde bis zu 75proz. Umsatz bestrahlt (Quartz, Lampe A, Anordnung I). Die Auftrennung des Photolysegemisches erfolgte analog zu Kap. 2.1.1 und es wurde die folgende Produktverteilung<sup>26)</sup> ermittelt: 6% **5A** + **B**<sup>27)</sup>, 2% (E)-**6A**, 1% (E)-**6B**, 2% (Z)-**6A**, 1% (Z)-**6B**, 1% **8A**<sup>28)</sup>, 3% **10A**<sup>29)</sup>, 5% **10B**<sup>29)</sup>, 1% **11** sowie 7% einer Verbindung<sup>30)</sup>, die im Gemisch mit (E)-4 anfiel.

(E)-6,6,11-Trimethylundeca-9,11-dien-3,7-dion (**11**). UV (0,110 mg/10 ml): 264 (21300). UV (1,482 mg/2 ml): 341 sh (140), Endabsorption bis 400. IR: 3085w, 3060w, 2970m, 2940m, 2870w, 1820w, 1718s, 1680s, 1610m, 1590s, 1470m, 1458m, 1450m, 1437w, 1412w, 1388m, 1375m, 1368m, 1315w, 1285w sh, 1270m, 1255w, 1110m, 1078m, 1050m, 1022w, 980m, 908m, 858w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,98 (t, J = 7, 3 H-C(1)); 1,10 (s, 2 CH<sub>3</sub>-C(6)); 1,90 (m, w<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(11)); 1,00–2,50 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 2,30 (q, J = 7, 2 H-C(2)); 5,31, 5,38 (2 m, w<sub>1/2</sub> = 5, 2 H-C(12)); 6,80 (AB-System, J = 16, δ<sub>A</sub> = 6,38, δ<sub>B</sub> = 7,22, H-C(9), H-C(10)). MS: 222 (6, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 127 (60), 109 (20), 96 (15), 95 (54), 67 (23), 57 (100), 41 (20).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,31) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,51 H 10,05%

2.1.3. In MeOH. Eine Lösung von (E)-4 (4 g, 18,02 mmol) wurde in MeOH (350 ml) unter Zusatz von ca. 20 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zu 75proz. Umsatz bestrahlt (Quartz, Lampe A, Anordnung I). Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte analog zu Kap. 2.1.1. Es lag folgende Produktverteilung vor<sup>26</sup>): 5% **5A** + **B**<sup>27</sup>), 14% **9A**<sup>31</sup>), 1% **10A**<sup>29</sup>), 1% **10B**<sup>29</sup>), 4% **11** sowie 7% einer Verbindung<sup>30</sup>), die im Gemisch mit (E)-4 anfiel.

2,5,5-Trimethyl-4-[(E)-3'-methyl-1',3'-butadienyl]-3-oxacycloheptanon (Isomer **9A**). Sdp. 110°/0,03 Torr. UV (0,205 mg/20 ml): 229 (25100). UV (1,835 mg/2 ml): 302 (27), Endabsorption bis 340. IR: 3080w, 3035w, 2970s, 2930s, 2870m, 2850m sh, 1785w, 1715s, 1680w, 1630w, 1610w, 1470m, 1445m, 1435m, 1425m, 1385m, 1365s, 1335m, 1320w, 1300s, 1255m, 1165m, 1155m, 1140s, 1110s, 1095s, 1045m, 1035m sh, 1010w, 975m sh, 965s, 940w, 890s, 870m, 865m sh. <sup>1</sup>H-NMR: 0,83, 1,03 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(5)); 1,27 (d, J = 6, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,4–1,8 (m, 2 H-C(6)); 1,83 (m, w<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,0–2,3 (ddd, J<sub>1</sub> = 12, J<sub>2</sub> = 5, J<sub>3</sub> = 3, H-C(7)); 2,9–3,2 (ddd, J<sub>1</sub> = J<sub>2</sub> = 12, J<sub>3</sub> = 4,5, H-C(7)); 3,48 (d, J = 6, H-C(4)); 3,90 (q, J = 6, H-C(2)); 4,96 (m, w<sub>1/2</sub> = 4, 2 H-C(4')); 5,96 (AB-System, J = 16, δ<sub>A</sub> = 5,66, A-Teil aufgespalten zu d, J = 6, H-C(1'), δ<sub>B</sub> = 6,26, H-C(2')). <sup>13</sup>C-NMR (20 MHz): 18,6, 19,3, 27,6 (4 q, 2 q bei 18,6, 4 CH<sub>3</sub>); 36,8, 39,6 (2 t, C(6), C(7)); 116,7 (t, C(4')); 82,7, 90,0 (2 d, C(2), C(4)); 127,2, 134,4 (2 d, C(1'), C(2')); 37,8 (s, C(5)); 141,4 (s, C(3')); 224,7 (s, C(1)). MS: 222 (1, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 163 (4), 126 (100), 111 (15), 109 (12), 107 (19), 97 (14), 94 (14), 93 (10), 91 (11), 83 (11), 81 (15), 80 (12), 79 (22), 69 (10), 57 (35), 55 (10), 41 (15).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,31) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,67 H 9,81%

Isomer **9B**. Schmp. 120°/0,02 Torr. UV (0,556 mg/50 ml): 230 (23800). UV (1,492 mg/2 ml): 286 (155), Endabsorption bis 380. IR: 3080w, 3030w, 2960m, 2930m, 2870m, 1785w, 1715s, 1670w, 1610w, 1450m, 1440w sh, 1385m, 1370m, 1365m, 1335w, 1325w, 1310w, 1250w, 1235w, 1160w, 1130s, 1115m sh, 1080w sh, 1070w, 1040w, 975m, 965m, 890m, 870w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,93 (s, 2 CH<sub>3</sub>-C(5)); 1,29 (d, J = 7, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,3–1,8 (m, 2 H-C(6)); 1,83 (m, w<sub>1/2</sub> = 2,5, CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,3–3,0 (m, 2 H-C(7)); 3,68 (d, J = 8, H-C(4)); 4,18 (q, J = 7, H-C(2)); 4,98 (m, w<sub>1/2</sub> = 4, 2 H-C(4')); 5,95 (AB-System, J = 16, δ<sub>A</sub> = 5,60, A-Teil aufgespalten zu d, J = 8, H-C(1'), δ<sub>B</sub> = 6,30, H-C(2')). MS: 222 (1, M<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>), 163 (4), 126 (100), 111 (17), 109 (12), 107 (23), 97 (14), 94 (16), 93 (12), 91 (16), 83 (12), 81 (18), 80 (15), 79 (28), 77 (12), 70 (10), 69 (14), 57 (42), 56 (14), 55 (19), 53 (12), 43 (15), 41 (31).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (222,31) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,79 H 9,93%

2.1.4. In CD<sub>3</sub>OD. Eine Lösung von (E)-4 (250 mg, 1,13 mmol) wurde in CD<sub>3</sub>OD (14 ml) unter Zusatz von ca. 5 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zu 85proz. Umsatz bestrahlt (Quartz, Lampe A, Anordnung I). Die «Flash»-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 25:2) lieferte 26 mg ca. 80proz. [D<sub>3</sub>]**9A**, welches durch HPLC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 1:4; 10 ml/Min.) gereinigt wurde. Es wurden 17 mg (0,08 mmol; 7%) [D<sub>3</sub>]**9A** isoliert. D-Gehalt (MS Analyse): d<sub>3</sub>(85%) und d<sub>2</sub>(15%).

2.2. Photolysen von (-)-(E)-4 mit Licht von λ = 254 nm. – 2.2.1. In MeCN. Eine Lösung von (-)-(E)-4 (3,45 g, 15,54 mmol, [α]<sub>D</sub> = -5°) in MeCN (220 ml) wurde bis zu 90proz. Umsatz bestrahlt (Quartz, Lampe A, Anordnung I). Die mehrfache SC des Photolysegemisches ergab 107 mg (4%) (E)-6A (ca. 95proz. rein; [α]<sub>D</sub> = -1° (c = 0,944)) und 37 mg (1%) 7A (ca. 95proz. rein; [α]<sub>D</sub> = -2,5° (c = 1,056)). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 14,6 mg (E)-6A ([α]<sub>D</sub> = -1°) in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub> zeigt bei der Zugabe von 2,6 mg Eu(tfc)<sub>3</sub> eine Verdoppelung der Signale der CH<sub>3</sub>-C(2). Racemisches (E)-6A weist unter den gleichen Bedingungen ein entsprechendes Spektrum auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 18 mg 7A ([α]<sub>D</sub> = -2,5°) in ca. 0,5 ml CCl<sub>4</sub> zeigt bei der Zugabe von 14,6 mg Eu(tfc)<sub>3</sub> eine Verdoppelung des Signals einer CH<sub>3</sub>-C(6). Racemisches 7A weist unter den gleichen Bedingungen ein entsprechendes Spektrum auf.

<sup>31</sup>) Beim Zusatz von weniger als 20 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kann das Isomer **9B** ebenfalls isoliert werden. Unter den Reaktionsbedingungen isomerisiert **9B** teilweise zu **9A** (s. Kap. 3.9).

2.2.2. *In MeOH*. Eine Lösung von (-)-*(E)*-**4** (500 mg, 2,25 mmol,  $[\alpha]_D = -5^\circ$ ) in MeOH (30 ml) wurde unter Zusatz von ca. 10 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bis zu 70proz. Umsatz bestrahlt (Quartz, Lampe A, Anordnung I). Die «Flash»-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 25:2) des Photolysegemisches ergab 80proz. reines (+)-**9A**, welches nach der HPLC (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 1:2; 10 ml/min) in 98proz. Reinheit vorlag (19 mg (5%),  $[\alpha]_D = +108^\circ$  ( $c = 0,880$ )). Zur Bestimmung der optischen Reinheit (vgl. Fussnote 9) wurde (+)-**9A** mit NaBH<sub>4</sub> reduziert: Eine Lösung von 19 mg (0,09 mmol) (+)-**9A** in 0,5 ml EtOH wurde mit 3 mg (0,08 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Nach der Zugabe einiger Tropfen ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurde aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 20:1) ergab 9,4 mg (44%) (-)-**13A** ( $[\alpha]_D = -32^\circ$  ( $c = 0,930$ )). Optische Reinheit > 95%. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (80 MHz) von 9,5 mg (-)-**13A** in 0,5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt bei der Zugabe von 4,4 mg Eu(tfc)<sub>3</sub> lediglich die Signale des Komplexes von (-)-**13A**. Racemisches **13A** zeigt unter den gleichen Bedingungen eine Verdoppelung der Signale der 2 CH<sub>3</sub>-C(4), der CH<sub>3</sub>-C(2) und des H-C(1').

2.3. *Bestrahlung von (E)-6A und (E)-6B mit Licht von  $\lambda = 254$  nm*. a) Eine Lösung von 20 mg (0,09 mmol) (*E*)-**6A** in 0,4 ml CD<sub>3</sub>CN wurde in der Anordnung IV (Quartz, Lampe A) bestrahlt. Der GC- und der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse entsprechend lag nach 6 Std. ein (7:3)-Gemisch von (*E*)-**6A** und (*Z*)-**6B** vor. b) Analog zu a) wurden 12 mg (0,05 mmol) (*E*)-**6B** bestrahlt. Der GC- und der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse entsprechend lag nach 6 Std. ein (7:3)-Gemisch von (*E*)-**6B** und (*Z*)-**6B** vor.

2.4. *Bestrahlung von 9A mit Licht von  $\lambda = 254$  nm*. Eine Lösung von 30 mg (0,14 mmol) **9A** in 0,4 ml CD<sub>3</sub>CN wurde in der Anordnung IV (Quartz, Lampe A) bestrahlt. Gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Photolyseverlaufes konnte lediglich unspezifische Produktbildung festgestellt werden.

**3. Weitere Experimente.** – 3.1. *Epimerisierung von (E)-6A*. Eine Lösung von 144 mg (0,65 mmol) (*E*)-**6A** und 0,3 ml Et<sub>3</sub>N in 4 ml Benzol wurde 2 Std. bei RT. gerührt. Gemäss DC-Analyse wurde der Reaktant nicht umgesetzt. Nach der Zugabe von 2 g SiO<sub>2</sub> wurde noch 5 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, der Rückstand mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und das Filtrat i.V. eingedampft. Die Chromatographie des Rohproduktes (100 mg) (Merck-Fertigsäule; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan/EtOAc 20:10:1; 0,5 ml/Min.) ergab 52 mg (35%) **11**, 9 mg (6%) (*E*)-**6B** und 15 mg (11%) Ausgangsmaterial ((*E*)-**6A**).

3.2. *Katalytische Hydrierung von (E)-6A bzw. (E)-6B*. a) Eine Lösung von 32 mg (0,144 mmol) (*E*)-**6A** in 1 ml EtOH wurde mit 5 mg 10proz. Pd/C versetzt und 3 Std. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach der Filtration durch *Celite* und dem Eindampfen des Filtrates i.V. wurde das Rohprodukt chromatographiert (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1). Es wurden 29 mg (89%) **14A** isoliert. b) Die Hydrierung von 42 mg (0,189 mmol) (*E*)-**6B** wie unter a) ergab 22 mg (51%) **14B**.

*3-Hydroxy-2,4,4-trimethyl-3-(3'-methylbutyl)cyclohexanon (Isomer 14A)*. Sdp. 115°/0,02 Torr. UV (1,2 mg/1 ml): 289 (23), Endabsorption bis 330. IR: 3625w, 3530w br., 2960s, 2930s sh, 2910s sh, 2870s, 1715s, 1468m, 1440m sh, 1428m, 1390m, 1380m, 1368m, 1345m, 1328m, 1265w, 1242w, 1205w, 1185w, 1179w, 1158m, 1140m, 1092w, 1060w, 1010m, 960m, 940m, 900w, 855w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,89 (*d*, *J* = 6, 3 H-C(4'), CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,04 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,02, 1,22 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,33 (*m*, *w*<sub>v</sub> = 4, HO-C(3)); 1,00–2,70 (*m*, 9 H); 2,73 (*q*, *J* = 7, H-C(2)). MS: 226 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 170 (25), 127 (47), 109 (16), 99 (55), 86 (18), 81 (30), 71 (20), 57 (100), 43 (35), 41 (18).

*Isomer 14B*. UV (1,8 mg/1 ml): 290 (20), Endabsorption bis 330. IR: 3622w, 3520w br., 2960s, 2935s sh, 2910m sh, 2870m, 1712s, 1475m sh, 1470m, 1450m sh, 1425w, 1385m, 1368m, 1342w, 1325w, 1235w, 1185w, 1155w, 1140w, 1122w, 1080w, 1058w, 1025w, 1005m, 958w, 930w, 915w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,86 (*d*, *J* = 6, 3 H-C(4'), CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,09 (*d*, *J* = 7, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,08, 1,16 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,20–1,90 (*m*, 7 H); 1,48 (*s*, HO-C(3)); 2,30–2,50 (*m*, 2 H-C(6)); 2,70 (*q*, *J* = 7, H-C(2)). MS: 226 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 170 (28), 155 (17), 142 (18), 137 (20), 127 (50), 109 (27), 99 (95), 95 (11), 86 (30), 81 (40), 72 (18), 71 (25), 69 (13), 57 (100), 43 (45), 41 (27).

3.3. *Katalytische Hydrierung von (Z)-6A und (Z)-6B*. a) Die Hydrierung von 10 mg (0,045 mmol) (*Z*)-**6A** gemäss Kap. 3.2 ergab 5,6 mg (56%) **14A**. b) Die Hydrierung von 2 mg (0,009 mmol) (*Z*)-**6B** gemäss Kap. 3.2 ergab 1 mg (56%) **14B** (GC-Analyse).

3.4. *Behandlung von 14A bzw. 14B mit Säure*. a) Eine Lösung von 20 mg (0,09 mmol) **14A** in 1 ml Et<sub>2</sub>O wurde mit 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Et<sub>2</sub>O verdünnt, mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Gemäss GC-Analyse lag ein (3:7)-Gemisch (20 mg) von **15** und **16** vor. Das Produkt **15** wurde durch HPLC (Pentan/Et<sub>2</sub>O 10:1; 17 ml/Min.) vom Gemisch abgetrennt. Die Verbindung **16** wurde durch katalytische Hydrierung von **11** (s. Kap. 3.5) erhalten. b) Analoge Behandlung von 17 mg (0,08 mmol) **14B** ergab 15 mg eines (3:6)-Gemisches (GC-Analyse) von **15** und **16**.

*2,4,4-Trimethyl-3-(3'-methylbutyl)-2-cyclohexanon (15)*. Sdp. 100°/0,05 Torr. UV (0,103 mg/10 ml): 240 (14950). UV (1,239 mg/2 ml): 327 (37), Endabsorption bis 380. IR: 2960s, 2925s, 2900m sh, 2870m, 1665s, 1608m, 1468m, 1450m sh, 1420w, 1385w, 1378w, 1365m, 1350m, 1335m, 1308w, 1285w, 1230w, 1200w, 1170w,

1146w, 1082w, 1030w, 1005w sh. <sup>1</sup>H-NMR: 0,93 (*d*, *J* = 6, 3 H-C(4'), CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,12 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,2-1,9 (*m*, 2 H-C(2'), H-C(3'), 2 H-C(5)); 1,66 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(2)); 2,0-2,5 (*m*, 2 H-C(6), 2 H-C(1')). MS: 208 (22, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), 165 (22), 152 (28), 138 (32), 137 (100), 124 (12), 123 (15), 110 (46), 109 (56), 95 (15), 81 (15), 67 (14), 55 (14), 43 (12), 41 (19).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,57 H 11,69%

3.5. *Hydrierung von 11*. Eine Lösung von 20 mg (0,09 mmol) **11** in 1 ml EtOH wurde mit 3 mg 10proz. Pd/C versetzt und 45 Min. bei RT. unter H<sub>2</sub> gerührt. Nach der Filtration des Reaktionsgemisches durch *Celite* und dem Einengen des Filtrates i.V. wurde das Rohprodukt chromatographiert (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Es wurden 14 mg (69%) **16** isoliert.

6,6,10-Trimethylundecan-3,7-dion (**16**). Sdp. 110°/0,02 Torr. UV (2,6 mg/2 ml): 286 (56), Endabsorption bis 340. IR: 2960s, 2940s, 2910s sh, 2870s, 1715s, 1705s, 1468m, 1460m sh, 1412m, 1388m, 1370m, 1340w, 1285w, 1170w, 1125w sh, 1112m, 1070w, 1050w sh, 1022w, 950w, 925w. <sup>1</sup>H-NMR: 0,88 (*d*, *J* = 6, überlagert mit *t* bei 0,99, 3 H-C(11), CH<sub>3</sub>-C(10)); 0,99 (*t*, *J* = 7, überlagert mit *d* bei 0,88 und *s* bei 1,06, 3 H-C(1)); 1,06 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(6)); 1,2-1,8 (*m*, H-C(10), 2 H-C(9), 2 H-C(5)); 2,0-2,5 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(4), 2 H-C(8)). MS: 226 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>), 170 (25), 127 (45), 109 (16), 99 (83), 86 (18), 81 (33), 71 (20), 57 (100), 43 (37), 41 (17).

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (226,35) Ber. C 74,29 H 11,58% Gef. C 74,16 H 11,46%

3.6. *Reduktion von 7A und 7B*. a) Eine Lösung von 13 mg (0,06 mmol) **7A** in 3 ml EtOH wurde mit 4 mg (0,11 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und 20 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt chromatographiert (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 10:1). Es konnten 5,4 mg (40%) **17A** isoliert werden. b) Die analoge Behandlung von 28,7 mg (0,13 mmol) **17B** mit 7 mg (0,19 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 1 ml EtOH ergab 20 mg (69%) **17B**.

7-Isopropenyl-2,2,6-trimethyl-9-oxabicyclo[3.3.1]nonanol (Isomer **17A**). Schmp. 81-82° (aus der Schmelze). IR: 3600m, 3400w br., 3070w, 2965s, 2950s, 2945s, 2910s, 2870m, 2860m sh, 1640m, 1470m sh, 1465m, 1450m, 1385m, 1375m, 1365m, 1332m, 1275w, 1248w, 1192m, 1186m sh, 1165w, 1138w, 1115w, 1062s, 1032m, 1022s, 1000s, 970w, 962m, 938m, 902w sh, 892s, 868m. <sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0,58, 1,12 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(2)); 0,99 (*d*, *J* = 7,1, CH<sub>3</sub>-C(6)); 1,00-1,12 (1 H), 1,20-1,42 (2 H) und 1,50-1,64 (4 H) (3 *m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), H-(6), 2 H-C(8)); 1,55 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 4, CH<sub>3</sub>-C=CH<sub>2</sub>); 2,11 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 5,5, HO-C(1)); 2,31 (*dt*, verbreitert, *J*<sub>1</sub> = 4,6, *J*<sub>2</sub> = 12,4, H-C(7)); 3,56 (*ddd*, *J*<sub>1</sub> = 1,7, *J*<sub>2</sub> = 5,8, *J*<sub>3</sub> = 10,5, H-C(5)); 4,81, 4,84 (2 *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 5, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>). MS: 224 (4, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>), 123 (10), 109 (12), 97 (10), 96 (11), 95 (14), 83 (18), 82 (100), 81 (17), 69 (33), 67 (40), 55 (24), 53 (10), 43 (13), 41 (37), 39 (10).

Isomer **17B** (ca. 90proz. rein): IR: 3600m, 3390m br., 3085w, 2965s, 2930s, 2875m, 2860m sh, 1640m, 1470m, 1460m, 1435m, 1380s, 1372s, 1358m, 1345m, 1320m, 1290m, 1270m, 1250m, 1232m, 1202w, 1182m, 1152s, 1125s, 1094w, 1055m, 1040s, 1015s, 1005s sh, 995m sh, 955m, 948m, 915w, 908w, 890s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 0,51 (*d*, *J* = 7,6, CH<sub>3</sub>-C(6)); 0,95, 1,11 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,03-1,20 (1 H), 1,26-1,43 (2 H) und 1,62-1,75 (2 H) (3 *m*, 2 H-C(3), 2 H-C(4), H-C(8)); 1,58 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C=CH<sub>2</sub>); 1,91 (*t* artiges *dd*, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 13,8, H-C(8)); 2,22-2,31 (*m*, HO-C(1)); 2,32-2,35 (*m*, H-C(6)); 2,62-2,67 (*m*, H-C(7)); 4,31 (*dd*, *w*<sub>1/2</sub> = 2,5, *J*<sub>1</sub> = 6,6, *J*<sub>2</sub> = 10,7, H-C(5)); 4,63, 4,85 (2 *m*, *w*<sub>1/2</sub> = 5, H<sub>2</sub>C=C-CH<sub>3</sub>); Einstrahlen bei 2,31 verändert u.a. das *d* bei 0,51 zu einem br. *s* mit *w*<sub>1/2</sub> = 5,5, das *m* bei 2,62-2,67 zu einem br. *d* mit *J* = 13 und *w*<sub>1/2</sub> = 7 und das *dd* bei 4,31 zu einem *m* mit *w*<sub>1/2</sub> = 13. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz): 9,6, 19,3, 22,4, 24,3 (4 *q*, 4 CH<sub>3</sub>); 22,1, 31,1, 34,9 (3 *t*, C(3), C(4), C(8)); 110,0 (*t*, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>); 31,1, 37,3 (2 *d*, *d* bei 31,1 überlagert durch *t*, C(6), C(7)); 73,0 (*d*, C(5)); 37,4 (*s*, C(2)); 98,8 (*s*, C(1)); 146,7 (*s*, CH<sub>3</sub>-C=CH<sub>2</sub>). MS: 224 (3, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>), 153 (14), 139 (28), 127 (10), 121 (16), 111 (17), 110 (12), 109 (51), 108 (66), 107 (24), 99 (11), 97 (14), 96 (15), 95 (46), 93 (44), 91 (13), 88 (13), 86 (16), 83 (18), 82 (40), 81 (39), 79 (19), 77 (12), 71 (33), 70 (14), 69 (55), 67 (60), 55 (100), 53 (25), 43 (44), 41 (96), 39 (35).

3.7. *Reduktion von 8A*. Eine Lösung von 60 mg (0,27 mmol) **8A** in 1 ml EtOH wurde mit 4 mg (0,11 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und 1 Std. bei RT. gerührt. Nach der Zugabe von 5 Tropfen ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurde aufgearbeitet. Die «Flash»-Chromatographie (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan/EtOAc 5:15:3) des Rohproduktes ergab 21 mg (35%) **18A** und 7 mg (11%) **18B**.

1-(1"-Hydroxyäthyl)-3,3-dimethyl-2-[*(E)*-3'-methyl-1',3'-butadienyl]cyclopentanol (Isomer **18A**). UV (0,272 mg/25 ml): 235 (13600). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3660w, 3550s, 3470m br., 3080w, 2940s, 2900s sh, 2870s, 1640w, 1605m, 1455s sh, 1450s, 1435s, 1375s sh, 1365s, 1332m, 1300s, 1165m, 1125m sh, 1095s, 975s, 942w, 920w, 890s, 868s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 0,94, 1,01 (2 *s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,14 (*d*, *J* = 6, 3 H-C(2'')); 1,00-2,20 (*m*, HO-C(1), H-C(2), 2 H-C(4), 2 H-C(5), HO-C(1'')); 1,88 (*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(3'')); 3,69 (*q*, *J* = 6, H-C(1'')); 4,91 (*m*,

$w_{1/2} = 4$ , 2 H-C(4''); 5,96 (*AB*-System,  $J = 16$ ,  $\delta_A = 5,75$ , *A*-Teil aufgespalten zu *d*,  $J = 9$ , H-C(1'),  $\delta_B = 6,17$ , H-C(2')). MS: 224 (7,  $M^+$ ,  $C_{14}H_{24}O_2$ ), 182 (10), 181 (32), 179 (23), 161 (20), 136 (21), 126 (10), 125 (64), 124 (10), 123 (55), 121 (24), 109 (24), 108 (11), 107 (44), 105 (20), 97 (12), 95 (31), 93 (30), 91 (25), 83 (22), 82 (20), 81 (60), 80 (11), 79 (25), 77 (20), 71 (11), 69 (60), 67 (18), 55 (38), 53 (15), 45 (30), 43 (100), 41 (16).

**Isomer 18B.** UV (0,142 mg/10 ml): 235 (18300). IR (CHCl<sub>3</sub>): 3660w, 3560m, 3470m br., 3080w, 2940s, 2860s, 1640w, 1605m, 1458m sh, 1452m, 1438m sh, 1378s, 1362s, 1160m, 1120m, 1090m, 975s, 890m, 868m. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 0,95, 1,00 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,16 (*d*,  $J = 6$ , 3 H-C(2'')); 1,00-2,20 (*m*, HO-C(1), H-C(2), 2 H-C(4), 2 H-C(5), HO-C(1'')); 1,88 (*m*,  $w_{1/2} = 3$ , CH<sub>3</sub>-C(3')); 3,59 (*q*,  $J = 6$ , H-C(1'')); 4,89 (*m*,  $w_{1/2} = 4$ , 2 H-C(4'')); 5,92 (*AB*-System,  $J = 16$ ,  $\delta_A = 5,71$ , *A*-Teil aufgespalten zu *d*,  $J = 10$ , H-C(1'),  $\delta_B = 6,13$ , H-C(2')). MS: 224 (7,  $M^+$ ,  $C_{14}H_{24}O_2$ ), 181 (30), 179 (22), 161 (20), 136 (20), 125 (65), 123 (52), 121 (22), 109 (22), 107 (25), 105 (20), 95 (30), 93 (28), 91 (26), 83 (22), 82 (22), 81 (58), 79 (26), 77 (22), 69 (60), 67 (18), 55 (38), 45 (30), 43 (100), 41 (15).

3.8. *Oxydation eines Gemisches von 18A + B.* Eine Lösung von 50 mg (0,22 mmol) eines (1:1)-Gemisches von **18A + B** in 0,4 ml MeOH wurde zu einer Suspension von 100 mg (0,46 mmol) NaJO<sub>4</sub> in 1,5 ml MeOH gegeben und 20 Std. bei RT. gerührt. Nach der Aufarbeitung und der Chromatographie (SiO<sub>2</sub>; Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1) wurden 16 mg (41%) **19** erhalten.

3,3-Dimethyl-2-[(*E*)-3'-methyl-1',3'-butadienyl]cyclopentanon (**19**). Sdp. 110°/0,2 Torr. UV (0,190 mg/20 ml): 229 sh (20600), 233 (21750), 240 sh (15200). UV (1,5 mg/2 ml): 296 (330), Endabsorption bis 390. IR: 3085w, 3035w, 2958s, 2930s, 2865m, 1742s, 1640w, 1608w, 1465m sh, 1458m, 1452m sh, 1438w, 1422m, 1388w, 1370m, 1310w, 1285w, 1245m, 1232w, 1182w, 1142w, 1125w sh, 1088w, 1050w, 1022w, 990w, 965s, 890s. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 0,89, 1,15 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,60-2,00 (*m*, 2 H-C(4)); 1,88 (*m*,  $w_{1/2} = 4$ , CH<sub>3</sub>-C(3')); 2,20-2,50 (*m*, 2 H-C(5)); 2,59 (*d*,  $J = 8$ , H-C(2)); 4,96 (*m*,  $w_{1/2} = 4$ , 2 H-C(4')); 5,84 (*AB*-System,  $J = 16$ ,  $\delta_A = 5,43$ , *A*-Teil aufgespalten zu *d*,  $J = 8$ , H-C(1'),  $\delta_B = 6,25$ , H-C(2')). MS: 178 (78,  $M^+$ ,  $C_{12}H_{18}O$ ), 163 (81), 145 (21), 123 (25), 122 (43), 121 (25), 109 (87), 108 (20), 107 (96), 105 (27), 95 (18), 93 (33), 91 (61), 81 (100), 80 (93), 79 (71), 77 (41), 69 (22), 67 (21), 65 (20), 55 (27), 53 (27), 43 (21), 41 (56), 39 (36).

3.9. *Epimerisierung von 9A und 9B.* a) Eine Lösung von 1 mg (0,005 mmol) **9A** und 0,5 mg (0,005 mmol) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 0,5 ml MeOH wurde bei RT. gerührt. Gemäss GC-Analyse lag nach 5 Std. ein (9:1)-Gemisch von **9A** und **9B** vor. b) Die analoge Behandlung von 1 mg (0,005 mmol) **9B** ergab ebenfalls ein (9:1)-Gemisch von **9A** und **9B** (GC-Analyse nach 5 Std.).

3.10. *Reduktion von 9A.* Eine Lösung von 90 mg (0,41 mmol) **9A** in 1,5 ml EtOH wurde mit 10 mg (0,26 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Nach der Zugabe von 5 Tropfen ges. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung wurde in Et<sub>2</sub>O aufgearbeitet und das Rohprodukt chromatographiert (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc 20:1). Es wurden 27 mg (30%) **13A** und 51 mg (56%) **13B** isoliert.

2,5,5-Trimethyl-4-[(*E*)-3'-methyl-1',3'-butadienyl]-3-oxacycloheptanol (*Isomer 13A*). Schmp. 54° (aus der Schmelze). UV (0,152 mg/10 ml): 230 (22850). IR: 3620w, 3480w br., 3080w, 3030w, 2960s, 2925s, 2865m, 1608m, 1452m, 1438w, 1383m, 1362m, 1320w, 1310w, 1250w, 1230w, 1152w, 1142w, 1120m, 1100m, 1065s, 1040s, 970s, 952w, 890s, 870w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 0,83, 0,85 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(5)); 1,30 (*d*,  $J = 6$ , CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,20-2,00 (*m*, HO-C(1), 2 H-C(6), 2 H-C(7)); 1,84 (*m*,  $w_{1/2} = 3$ , CH<sub>3</sub>-C(3')); 3,59 (*d*,  $J = 6$ , H-C(4)); 3,40-3,80 (*m*, H-C(1), H-C(2)); 4,94 (*m*,  $w_{1/2} = 3$ , 2 H-C(4')); 5,91 (*AB*-System,  $J = 16$ ,  $\delta_A = 5,60$ , *A*-Teil aufgespalten zu *d*,  $J = 6$ , H-C(1'),  $\delta_B = 6,24$ , H-C(2')). MS: 224,  $M^+$ ,  $C_{14}H_{24}O_2$ ), 127 (43), 110 (60), 109 (46), 107 (16), 99 (14), 98 (27), 97 (100), 95 (88), 91 (20), 81 (44), 80 (16), 79 (24), 77 (16), 72 (17), 69 (42), 67 (23), 59 (27), 57 (61), 55 (41), 53 (18), 43 (48), 41 (60), 39 (22).

$C_{14}H_{24}O_2$  (224, 33) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,79 H 10,78%

**Isomer 13B.** Sdp. 100°/0,04 Torr. UV (0,316 mg/25 ml): 230 (24300). IR: 3620w, 3590w, 3460w br., 3080w, 3030w, 2950s, 2930s, 2865m, 1608w, 1460m, 1452m, 1440m, 1382m, 1375m, 1362m, 1340w, 1330w, 1310w, 1250w, 1198w, 1165w, 1115s, 1078s, 1058s, 992m, 970s, 925w, 890m, 868w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 0,86 (s, 2 CH<sub>3</sub>-C(5)); 1,25 (*d*,  $J = 6$ , CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,20-2,00 (*m*, HO-C(1), 2 H-C(6), 2 H-C(7)); 1,84 (*m*,  $w_{1/2} = 3$ , CH<sub>3</sub>-C(3')); 3,59 (*d*,  $J = 6$ , H-C(4)); 3,40-3,80 (*m*, H-C(1), H-C(2)); 4,94 (*m*,  $w_{1/2} = 3$ , 2 H-C(4')); 5,91 (*AB*-System,  $J = 16$ ,  $\delta_A = 5,60$ , *A*-Teil aufgespalten zu *d*,  $J = 6$ , H-C(1'),  $\delta_B = 6,22$ , H-C(2')). MS: 224 (5,  $M^+$ ,  $C_{14}H_{24}O_2$ ), 127 (53), 110 (64), 109 (37), 107 (21), 98 (29), 97 (100), 96 (16), 95 (91), 93 (14), 91 (22), 81 (47), 79 (26), 72 (20), 69 (38), 67 (23), 59 (25), 57 (78), 55 (39), 53 (18), 43 (52), 41 (64), 39 (25).

$C_{14}H_{24}O_2$  (224,33) Ber. C 74,95 H 10,78% Gef. C 74,87 H 10,66%

3.11. *Thermolyse von 10A bzw. 10B.* Eine Lösung von 5 mg (0,023 mmol) **10A** bzw. 4 mg (0,018 mmol) **10B** in 0,3 ml Toluol wurde während 60 Min. auf 115–120° erwärmt. Gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Analyse wurde in beiden Experimenten quantitativ (*E*)-**4** gebildet.

3.12. *Oxydation von 10A und 10B.* a) Eine Suspension von 40 mg (0,18 mmol) **10A** und 388 mg (1,80 mmol) Pyridiniumchlorochromat in 1 ml trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde 5 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde durch ein Gemisch von *Celite* und SiO<sub>2</sub> filtriert und das Filtrat i.V. eingedampft. Die Chromatographie (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des Rückstandes ergab 17 mg (43%) **20A**. b) Analog zu *a* wurden 20 mg (0,09 mmol) **10B** mit 194 mg (0,90 mmol) Pyridiniumchlorochromat oxydiert. Es konnten 8 mg (40%) **20B** isoliert werden.

*2,3-Epoxy-2,4,4-trimethyl-3-(3'-methyl-2'-cyclobutenyl)cyclohexanon (Isomer 20A).* UV (1,238 mg/2 ml): Endabsorption bis 380. IR: 3050w, 2970s, 2940s, 2910s, 2870m, 1708s, 1640w, 1465w, 1445m, 1430w, 1410w, 1390w, 1368m, 1350w, 1335w, 1290w, 1272w, 1210w, 1188w, 1165w, 1088m, 1080m sh, 1040m, 1025m, 1005w, 965w, 910w, 882w, 868w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 1,08, 1,22 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,50 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,68 (m mit Feinstruktur, *J* = 1, *w*<sub>1/2</sub> = 6, CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,00–2,75 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 2,51 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 8, 2 H-C(4')); 3,41 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 8, H-C(1')); 5,79 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 5, H-C(2')). MS: 220 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>), gleiches Spektrum wie für (*E*)-**21** [8].

*Isomer 20B.* UV (1,716 mg/2 ml): 300 (38). IR: 3055w, 2970s, 2940s, 2910s, 2875m, 2855m, 1705s, 1645w, 1470m, 1445m, 1412w, 1392w, 1385w, 1372w, 1350m, 1335w, 1278m, 1210w, 1190w, 1165w, 1120w, 1100w sh, 1090m, 1075w, 1040m, 1022w, 968w, 952w, 902w, 880w, 870w, 850w. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): 1,06, 1,13 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,50 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,70 (m mit Feinstruktur, *J* = 1, *w*<sub>1/2</sub> = 6, CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,00–2,50 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 2,56 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 8, 2 H-C(4')); 3,23 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 7, H-C(1')); 5,69 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 4, H-C(2')). MS: 220 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>), gleiches Spektrum wie für (*E*)-**21** [8].

3.13. *Thermolyse von 20A und 20B.* a) Eine Lösung von 15 mg (0,068 mmol) **20A** in 0,5 ml Toluol wurde während 60 Min. auf 115–120° erwärmt. Gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohproduktes wurde quantitativ (*E*)-**21** erhalten. b) Eine Lösung von 8 mg (0,036 mmol) **20B** in 0,3 ml Toluol wurde wie unter *a* behandelt. Gemäss <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohproduktes lag quantitativ (*E*)-**21** vor.

*2,3-Epoxy-2,4,4-trimethyl-3-[(E)-3'-methyl-1',3'-butadienyl]cyclohexanon (E)-(21)* [8]. Sdp. 100°/0,02 Torr. UV (0,143 mg/10 ml): 238 (22900). UV (1,114 mg/2 ml): 290 (233), 300 sh (221), 305 sh (213), Endabsorption bis 390. IR: 3085w, 3035w, 3005w sh, 2965s, 2935w, 2910m sh, 2870m, 1795w, 1708s, 1610m, 1468m, 1463m sh, 1448m, 1437m, 1410m, 1390m, 1381m, 1369m, 1348w, 1330w, 1314w, 1305m, 1292m, 1256w, 1214w, 1140w, 1120w, 1093m, 1077m, 1032m, 1000w, 974w, 940w, 918w, 894s. <sup>1</sup>H-NMR: 1,01, 1,08 (2 s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4)); 1,16 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,00–1,40 (m, H-C(5)); 1,82 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 3, CH<sub>3</sub>-C(3')); 1,75–2,60 (m, H-C(5), H-C(6)); 4,99 (m, *w*<sub>1/2</sub> = 4, 2 H-C(4')); 5,99 (AB-System, *δ*<sub>A</sub> = 5,71, *δ*<sub>B</sub> = 6,27, *J* = 16, H-C(1'), H-C(2')). <sup>13</sup>C-NMR: 12,1, 18,5, 23,6, 26,9 (4 q, 4 CH<sub>3</sub>); 32,1, 33,6 (2 t, C(5), C(6)); 117,9 (t, C(4')); 121,6, 136,4 (2 d, C(1'), C(2')); 34,3 (s, C(4)); 66,9, 74,6 (2 s, C(2), C(3)); 140,6 (s, C(3')); 206,5 (s, C(1)). MS: 220 (1, *M*<sup>+</sup>, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>), 205 (10), 178 (20), 164 (61), 163 (100), 149 (50), 135 (22), 133 (18), 123 (26), 122 (23), 121 (54), 119 (28), 107 (45), 105 (25), 95 (17), 94 (18), 93 (33), 91 (26), 79 (25), 77 (21), 69 (14), 67 (17), 55 (24), 43 (60), 41 (37), 39 (16).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] N. Bischofberger, B. Frei & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 66, 1638 (1983).
- [2] B. Frei, O. Jeger, N. Nakamura & H. R. Wolf, *Tetrahedron* 37, 3339 (1981).
- [3] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 59, 907 (1976).
- [4] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 64, 198 (1981).
- [5] A. C. Day & M. C. Whiting, *J. Chem. Soc. (C)* 1966, 1719.
- [6] D. Griller, M. T. H. Liu & J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5549 (1982).
- [7] B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 62, 1668 (1979).
- [8] M. Schüpbach, Diplomarbeit ETH Zürich 1980.
- [9] N. Bischofberger, B. Frei & J. Wirz, in Vorbereitung.
- [10] E. Schmitz, C. Hörig & C. Gründemann, *Chem. Ber.* 100, 2093 (1967).
- [11] a) M. Scheller, Diplomarbeit ETH Zürich 1981; b) U. Goldener, aus der geplanten Dissertation, ETH Zürich.
- [12] E. A. Schmidt & H. M. R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1373, 7832 (1972).
- [13] C. Reichardt, 'Solvent Effects in Organic Chemistry', Verlag Chemie, Weinheim – New York, 1979, S. 66.
- [14] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 63, 1833 (1980).
- [15] N. Bischofberger, N. Nakamura, B. Frei, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.