

**21. (6'RS,8'RS,2E)- und (6'RS,8'SR,2E)-
3-Methyl-3-(2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2-propenal
[(5RS,8RS)- und (5RS,8SR)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro-ionyliden]acetaldehyd):
Synthese und Röntgenstrukturanalyse**

von Murat Acemoglu, Roland Prewo, Jost Hans Bieri und Conrad Hans Eugster*
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

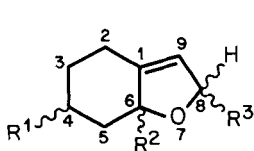
(12. X. 83)

**Synthesis and X-Ray Structure of (6'RS,8'RS,2E)- and
(6'RS,8'SR,2E)-3-Methyl-3-(2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2-propenal
[(5RS,8RS)- and (5RS,8SR)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro-ionyliden]acetaldehyde)**

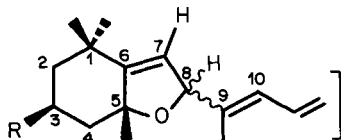
Summary

To check our previous spectroscopic assignments of the structures of *trans*- and *cis*-substituted furanoid end groups of carotenoid-5,8-epoxides, we now have synthesized the title compounds. An X-ray structure determination of a single crystal of the *trans*-isomer (\pm)-**10A** is in agreement with the ¹H-NMR spectroscopic arguments: isomers with $\Delta\delta$ (H-C(7), H-C(8)) = 0.15–0.22 ppm and $J > 1.4$ for H-C(7) belong to the *cis*-series; $\Delta\delta$ in *trans*-compounds is < 0.07 ppm, and H-C(7) appears as a broad singlett.

1. Einleitung. – Die substituierte (7-Oxabicyclo[4.3.0]non-9-en)-Einheit **1** kommt in zahlreichen furanoiden Carotinoiden als Endgruppe vor. Probleme, die bis vor kurzem nicht gelöst werden konnten, stellten sich vor allem bei der Festlegung der relativen Konfiguration der Substituenten an C(6) und C(8).



1



2 R = OH ; CH₃ – C(5) und C(9) *trans*

3 R = OH ; CH₃ – C(5) und C(9) *cis*

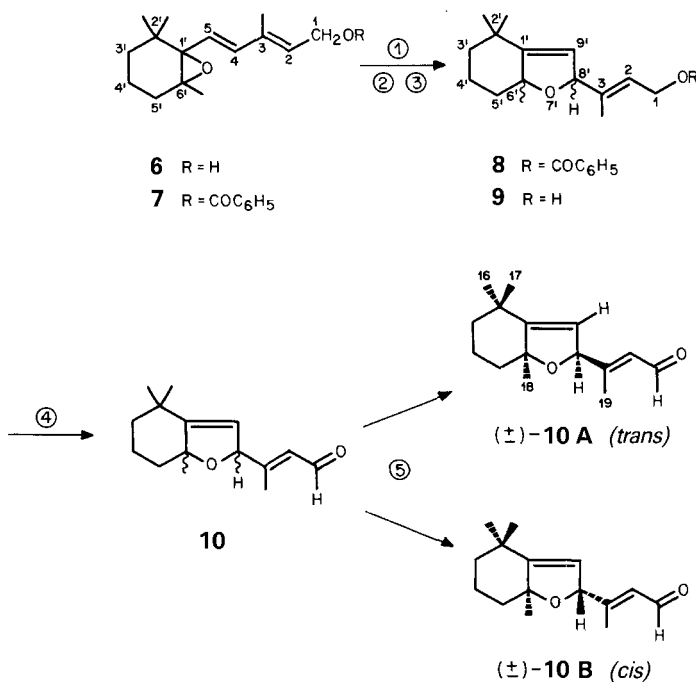
4 R = H ; CH₃ – C(5) und C(9) *trans*

5 R = H ; CH₃ – C(5) und C(9) *cis*

Im Fall der Endgruppen **2-5** (Carotinoidnumerierung¹⁾) kamen wir vor kurzem aufgrund von ASIS(«aromatic solvent induced shift»)- und NOE(«nuclear *Overhauser* effect»)-Experimenten [1] [2] zu folgenden Schlüssen: In **2** und **3** erscheint das Signal von H-C(7) bei tieferem Feld als dasjenige von H-C(8). Sind CH₃-C(5) und C(9) *trans*-ständig, wird ein $\Delta\delta$ (H-C(7),H-C(8)) von *ca.* 0,07 ppm (CDCl₃) gemessen und H-C(7) erscheint als breites *s*. Sind die genannten Substituenten *cis*-angeordnet, wird $\Delta\delta = ca.$ 0,22 ppm, und das Signal von H-C(7) ist ein *d* mit $J = ca.$ 2 Hz¹⁾.

Liegt die nicht-hydroxylierte Endgruppe **4** und **5** vor, so entfallen nützliche ASIS-Experimente, und die gefundenen $\Delta\delta$ -Werte sind deutlich geringer (0,02 ppm bei **4**, bzw. 0,16 bei **5**). Da für NOE-Experimente bei verschiedenen neuen Carotinoiden mit den nicht-hydroxylierten Endgruppen **4** und **5** meist zu wenig Substanz vorhanden ist, entschlossen wir uns, ein geeignetes Derivat für eine Röntgenstrukturanalyse zu synthetisieren.

Schema



- ① C₆H₅COCl/Pyridin; 90%. ② BF₃ · Et₂O/Et₂O; 96%.
 ③ KOH/Et₂O/MeOH; 95%. ④ MnO₂/CH₂Cl₂; 80%.
 ⑤ Chromatographie an LiChrosorb Si 60 (600 psi), **10A/10B** 7:1.

¹⁾ Vergleiche die davon abweichenden Schlussfolgerungen in [3] bezüglich der Zuordnung der Signale von H-C(7)/H-C(8) und der Kopplungskonstante zu den *cis*- und *trans*-Isomeren.

2. Synthese von [(5*RS*,8*SR*)- und (5*RS*,8*RS*)-5,8-Epoxy-5,8-dihydro-ionylien]acetaldehyd. – S. *Schema*. Der racemische C₁₅-Alkohol **6**²⁾ wurde zunächst benzyliert (\rightarrow **7**) und dann mit BF₃·Et₂O³⁾ in das Gemisch der stereoisomeren Epoxide **8** umgewandelt. Nach Verseifung (\rightarrow **9**) und Oxydation zu **10** konnte eine Isomerentrennung durch rasche Druckchromatographie an *LiChrosorb Si 60* erreicht werden; s. *Fig. 1*. Die so gewonnene Hauptkomponente **A** konnte in farblosen Kristallen, Schmp. 58,5–59,5°, gewonnen werden; der mindere Aldehyd **B** blieb ölig.

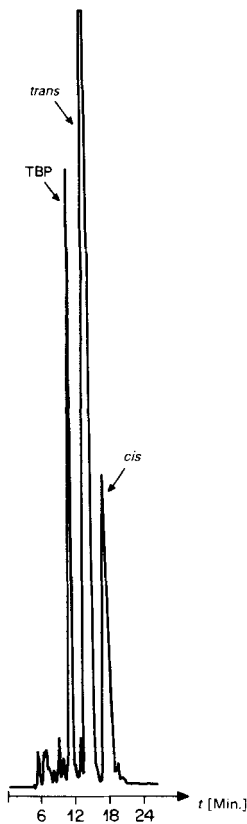


Fig. 1. HPLC der trans- und cis-Aldehyde (±)-10A und (±)-10B. Si 60, 7 μ; 450 × 22,7 mm; Hexan/Diisopropyläther 3:2 + 100 mg TBP pro Liter Lösungsmittelgemisch; 600 psi.

3. Spektroskopische Konfigurationszuordnung. – In *Fig. 2* und in *Tab. 1* und *2* sind charakteristische NMR-Daten von **10A** und **10B** im Vergleich mit (5*S*,8*S*)- und (5*S*,8*R*)-Mutatochrom [6] dargestellt. Wir schliessen aus diesen Daten, dass das Isomer **10A** (Hauptkomponente) die *trans*-Konfiguration und das Isomer **10B** die *cis*-Konfiguration besitzen. Bei der Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale (vgl. *Fig. 2*) stützen wir

²⁾ (±)-(2*E*,4*E*)-3-Methyl-5-[2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl]-2,4-pentadienol; hergestellt analog der Vorschrift in [4].

³⁾ Analog einer Vorschrift in [5].

uns auf die beim Epimerenpaar Flavoxanthin/Chrysanthemaxanthin erhobenen Befunde [1] [2]. Dabei ordnen wir jetzt die Signale von 30,59 bzw. 30,54 ppm der äquatorialen $\text{CH}_3\text{-C}(1)$ zu; vgl. hingegen [5].

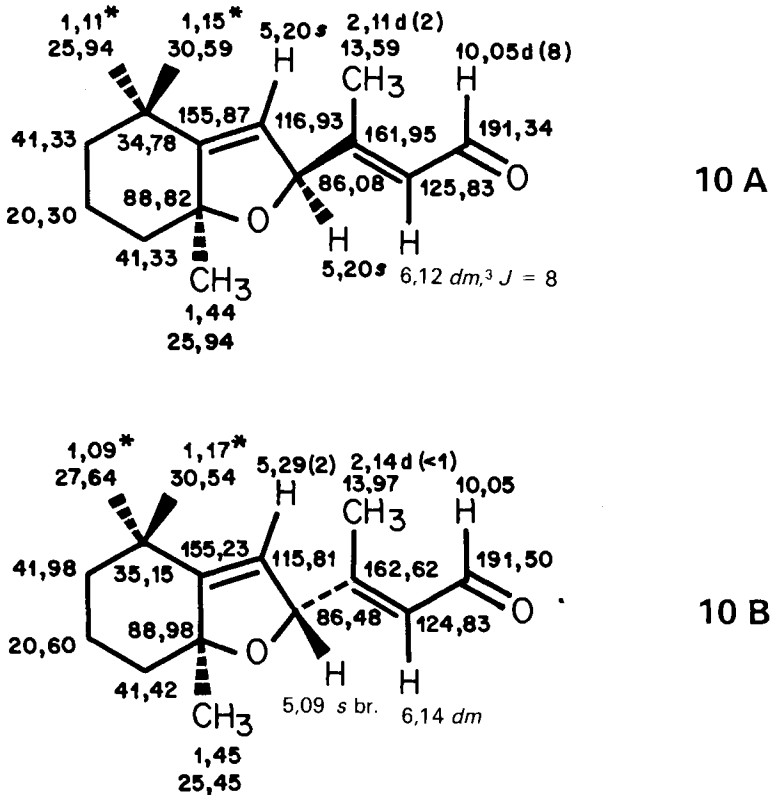


Fig. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten für (\pm) -**10A** und (\pm) -**10B** (s. Tab. I)

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten von (\pm) -**10A** und (\pm) -**10B** sowie von epimeren Mutatochromen (Carotinoidnumerierung^{a)})

	(\pm) - 10A (<i>trans</i>)	(<i>5S,8S</i>)- Mutatochrom ^{b)}	(\pm) - 10B (<i>cis</i>)	(<i>5S,8R</i>)- Mutatochrom ^{b)}
$\text{CH}_3(16)$	1,11*	1,102*	1,09*	1,112*
$\text{CH}_3(17)$	1,15*	1,15*	1,17*	1,177*
$\text{CH}_3(18)$	1,44	1,42	1,45	1,459
H-C(7)	5,20	5,164	5,29 (<i>d</i> , $J = 2$)	5,23 (<i>d</i> , $J = 1,4$)
H-C(8)	5,20	5,147	5,09 (<i>br. s</i>)	5,064 (<i>br. s</i>)

^{a)} * = Vertauschbare Zuordnungen.

^{b)} Aus [6].

Tab. 2. $^{13}\text{C-NMR}$: $\Delta\delta$ -Werte von (\pm)-**10A** und (\pm)-**10B**

	C(6)	C(7)	C(8)
$\delta(\mathbf{10B})-\delta(\mathbf{10A})$ [ppm]	-0,64	-1,12	+0,4
$\delta(\text{Chrys.})-\delta(\text{Flav.})^a)$	-0,9	-1,1	+0,6

^{a)} Werte von Chrysanthemaxanthin und Flavoxanthin aus [1] [2].

Offensichtlich ist auch die beobachtete Parallelität der $\Delta\delta$ -Werte im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) von erheblichem diagnostischem Wert, wengleich wir hier keine Deutung für das Phänomen geben können.

4. Röntgenstrukturanalyse von (\pm)-10A. – Durch Abkühlen einer Lösung von **10A** in $\text{Et}_2\text{O/Hexan}$ wurden farblose, racemische Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten. Gitterparameter bei $ca. 20^\circ$ (aus 72 automatisch zentrierten Reflexen mit $37 < |2\theta| \leq 46^\circ$, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$): $a = 7,572(1) \text{ \AA}$, $b = 14,894(2) \text{ \AA}$, $c = 12,421(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100,58(1)^\circ$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Molekel. Auf einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer wurden bei $ca. 20^\circ$ mit MoK_α -Strahlung 4022 symmetrieunabhängige Reflexe bis $2\theta = 60^\circ$ im $\langle\omega\text{-scan}\rangle$ -Modus gemessen. Sie wurden den üblichen Korrekturen (ohne Absorptionskorrektur) unterzogen. Jene Reflexe, deren Intensität I kleiner als die Hälfte ihrer Standardabweichung $\sigma(I)$ waren, wurden auf $I = 0,25\sigma(I)$ gesetzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Die H-Atome wurden im Laufe der Verfeinerung mit einer Differenzelektronendichteberechnung lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. In der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung ($ca. 100$ Variablen/Block) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (von F) wurden die 242 Variablen unter Verwendung aller Reflexe, deren Gewichtsschema $w = (\sigma^2(F) + 0,0007 F^2)^{-1}$ war, bei $R = 0,090$, $R_w = 0,077$ zur Konvergenz gebracht. Zur Aufklärung, Verfeinerung und Auswertung wurde das System SHELXTL [7] verwendet.

In Tab. 3 sind die Atomkoordinaten in Zellkantenbruchteilen und die Temperaturfaktoren aufgeführt. Fig. 3 gibt die Numerierung, Bindungslängen, Bindungswinkel und die intraannularen Torsionswinkel wieder. Fig. 4 zeigt eines der beiden Enantiomeren des Racemates. Aus ihr wird deutlich, dass C(9) und C(14) *trans*-Stellung aufweisen. Aus den intraannularen Torsionswinkeln ist zu ersehen, dass der Fünfring eine $\langle\text{Envelope}\rangle$ -Konformation und der Sechsring eine deformierte Sesselform einnimmt. Als weitere Torsionswinkel sind C(7),C(8),C(9),C(15) = $70,3^\circ$ und O(5),C(8),C(9),C(10) = $6,0^\circ$ erwähnenswert. Dadurch kommen sich H(10) und O(5) bis auf $ca. 2,38 \text{ \AA}$ nahe. C(12) und C(14) nehmen im Sechsring eine 1,3-diaxiale Anordnung ein. Ihre gegenseitige Abstossung zeigt sich deutlich in den Bindungswinkeln an C(1) und C(5), bei denen jeweils C(6),C(1)C(12) bzw. C(6),C(5),C(14) am grössten sind. Die Bindungslängen folgen weitgehend den Erwartungen. Verhältnismässig kurz im Vergleich zu C(1)-C(2) ist C(4)-C(5), während C(5)-O(5) deutlich länger als O(5)-C(8) ist.

5. Bemerkungen. – Wegen des starken Einflusses der zweiten Endgruppe auf den CD von furanoiden Carotinoiden⁴⁾ war es bisher nicht möglich, die Konfiguration an C(8) aus dem Vorzeichen des Cotton-Effektes um 300 nm allein herzuleiten. Hingegen kann die relative Konfiguration an C(5) und C(8), wie die Übereinstimmung von spek-

⁴⁾ (6R,3R)-3-Hydroxy- ϵ -Endgruppe in den Paaren Flavoxanthin/Chrysanthemaxanthin [1], bzw. 5-Epiflavoxanthin/5-Epichrysanthemaxanthin [2]; (3R)-3-Hydroxy- β -Endgruppe in (8R)-Mutatoxanthin/(8S)-Mutatoxanthin [8]; β -Endgruppe in (5S,8S)-Mutatochrom/(5S,8R)-Mutatochrom [6].

troskopischen Argumenten und Röntgenstrukturanalyse an (\pm)-10A in dieser Arbeit gezeigt hat, leicht aus NMR-Daten hergeleitet werden⁵⁾). Sobald die Konfiguration an C(5) bekannt ist, folgt auch die absolute an der furanoiden Endgruppe.

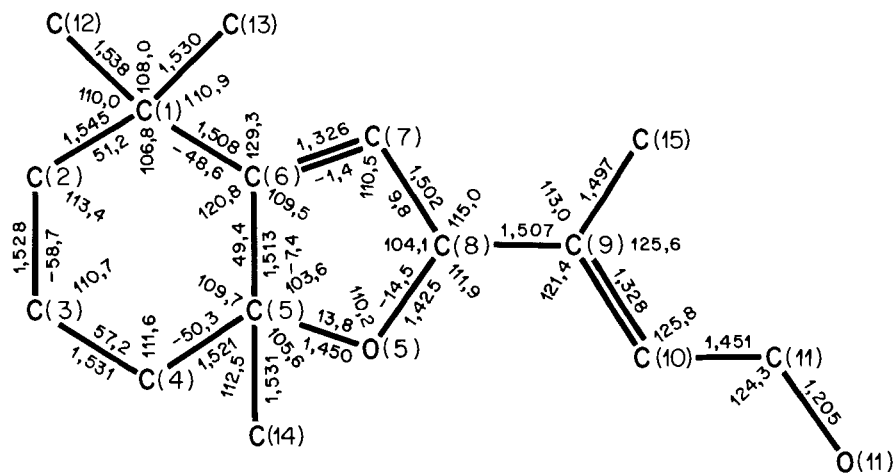
Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter (in Å²) von (\pm)-10A^{a)}

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> oder <i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
C(1)	0,5232(2)	0,1972(1)	0,5211(1)	0,041(1)	0,042(1)	0,049(1)	-0,003(1)	0,011(1)	0,004(1)
C(2)	0,4140(2)	0,1180(1)	0,5554(2)	0,061(1)	0,044(1)	0,067(1)	0,002(1)	0,017(1)	0,002(1)
H(21)	0,486(2)	0,062(1)	0,559(1)	0,064(5)					
H(22)	0,396(2)	0,127(1)	0,633(2)	0,067(5)					
C(3)	0,2334(2)	0,1041(1)	0,4792(2)	0,057(1)	0,052(1)	0,097(1)	-0,008(1)	0,015(1)	-0,012(1)
H(31)	0,173(3)	0,048(1)	0,507(2)	0,088(6)					
H(32)	0,254(2)	0,092(1)	0,393(1)	0,070(5)					
C(4)	0,1173(2)	0,1887(1)	0,4747(2)	0,041(1)	0,072(1)	0,084(1)	-0,016(1)	0,012(1)	-0,007(1)
H(41)	0,090(2)	0,203(1)	0,547(1)	0,065(5)					
H(42)	0,004(3)	0,182(1)	0,423(1)	0,074(5)					
C(5)	0,2120(2)	0,2701(1)	0,4382(1)	0,044(1)	0,051(1)	0,049(1)	-0,015(1)	0,001(1)	0,008(1)
O(5)	0,1245(2)	0,3516(1)	0,4651(1)	0,048(1)	0,066(1)	0,073(1)	-0,030(1)	-0,012(1)	0,019(1)
C(6)	0,3994(2)	0,2774(1)	0,5056(1)	0,038(1)	0,042(1)	0,038(1)	-0,002(1)	0,008(1)	0,002(1)
C(7)	0,4210(2)	0,3576(1)	0,5525(1)	0,042(1)	0,044(1)	0,044(1)	-0,002(1)	0,005(1)	0,001(1)
H(7)	0,527(2)	0,380(1)	0,603(1)	0,046(4)					
C(8)	0,2543(2)	0,4133(1)	0,5199(1)	0,054(1)	0,042(1)	0,047(1)	-0,004(1)	0,004(1)	0,006(1)
H(8)	0,275(2)	0,467(1)	0,473(1)	0,053(4)					
C(9)	0,1898(2)	0,4599(1)	0,6132(1)	0,055(1)	0,036(1)	0,044(1)	-0,000(1)	0,004(1)	0,006(1)
C(10)	0,0366(2)	0,4369(1)	0,6434(1)	0,056(1)	0,041(1)	0,051(1)	0,002(1)	0,005(1)	0,004(1)
H(10)	-0,029(2)	0,390(1)	0,610(1)	0,049(4)					
C(11)	-0,0428(3)	0,4809(1)	0,7273(1)	0,066(1)	0,065(1)	0,052(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,009(1)
H(11)	0,026(2)	0,529(1)	0,765(2)	0,064(5)					
O(11)	-0,1876(2)	0,4621(1)	0,7482(1)	0,084(1)	0,111(1)	0,094(1)	0,005(1)	0,042(1)	-0,001(1)
C(12)	0,5925(2)	0,1735(1)	0,4158(2)	0,058(1)	0,076(1)	0,070(1)	-0,004(1)	0,027(1)	0,014(1)
H(121)	0,677(3)	0,121(1)	0,424(2)	0,084(6)					
H(122)	0,490(3)	0,154(1)	0,358(2)	0,078(6)					
H(123)	0,658(3)	0,222(2)	0,398(2)	0,121(8)					
C(13)	0,6859(2)	0,2148(1)	0,6116(2)	0,046(1)	0,064(1)	0,070(1)	0,002(1)	-0,002(1)	0,010(1)
H(131)	0,770(2)	0,156(1)	0,627(1)	0,069(5)					
H(132)	0,653(2)	0,228(1)	0,683(1)	0,076(5)					
H(133)	0,760(3)	0,263(2)	0,571(2)	0,115(7)					
C(14)	0,2020(3)	0,2729(1)	0,3140(1)	0,081(1)	0,082(1)	0,047(1)	-0,015(1)	-0,005(1)	0,017(1)
H(141)	0,243(2)	0,221(1)	0,282(1)	0,068(5)					
H(142)	0,068(3)	0,280(1)	0,275(2)	0,087(6)					
H(143)	0,272(3)	0,321(2)	0,298(2)	0,108(7)					
C(15)	0,3105(3)	0,5350(1)	0,6613(2)	0,085(1)	0,062(1)	0,093(1)	-0,033(1)	0,029(1)	-0,020(1)
H(151)	0,253(3)	0,571(2)	0,690(2)	0,117(8)					
H(152)	0,406(4)	0,509(2)	0,717(3)	0,178(11)					
H(153)	0,353(4)	0,576(2)	0,613(2)	0,166(10)					

^{a)} Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors hat die Form:
 $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit und den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Verbrennungsanalysen und Spektraldaten.

⁵⁾ Synthese von Aurochromen aus (\pm)-10A und (\pm)-10B, s. [9].



C(2),C(1),C(13)	109,1°	C(4),C(5),O(5)	109,7°
C(6),C(1),C(12)	112,0°	C(6),C(5),C(14)	115,1°

Fig. 3. Bindungslängen (in Å, Standardabweichungen 0,002–0,003 Å), Bindungswinkel und intraannulare Torsionswinkel (in Grad, Standardabweichungen 0,1–0,2°) von (±)-10A

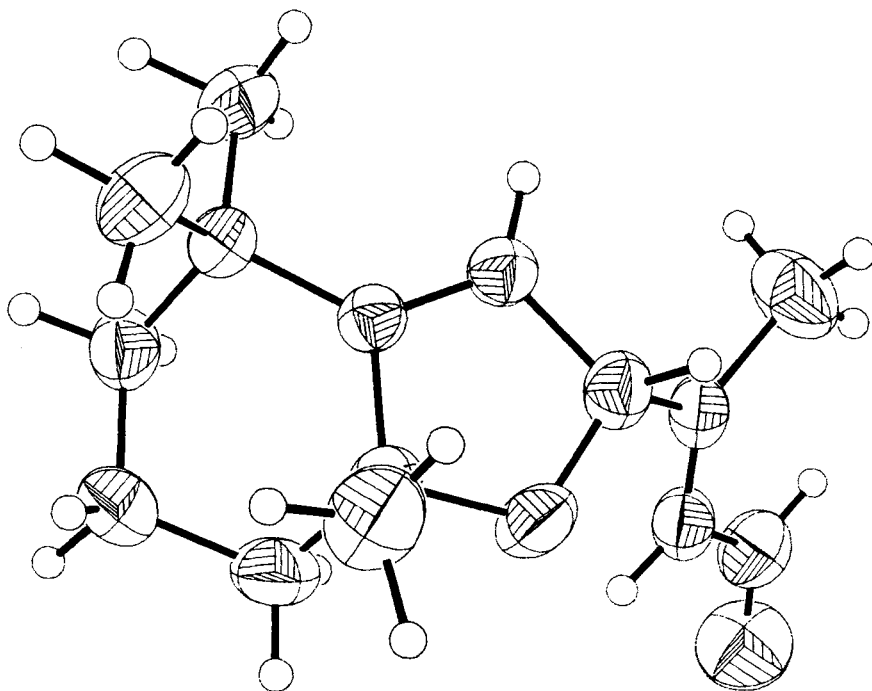


Fig. 4. Struktur von (±)-10A im Kristall. Die H-Atome wurden mit willkürlichem Radius, die übrigen Atome mit ihren Ellipsoiden entsprechend 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. S. [10].

2. (\pm)-Benzoessäure-[2E,4E]-3-methyl-5-(2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.1.0]hept-1'-yl)-2,4-pentadien-1-yl]ester (7). Die Lösung von 2,075 g 6^2) in 10 ml abs. Pyridin wurde bei 0° mit 2 ml Benzoylchlorid versetzt. Nach 4 Std. Rühren wurde mit viel Et₂O verdünnt und darauf gründlich mit H₂O, ges. CuSO₄ und halbges. NaCl ausgewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Eindampfen wurde das ölige Rohprodukt an Kieselgel mit Hexan/Diisopropyläther 3:1 chromatographiert und im Kugelrohr destilliert; Sdp. (Luftbad) 110–115°/0,04 Torr; Ausbeute 2,69 g (90%). UV (EtOH): 237,5 (25400). IR (Film): 3018w, 2950s, 2930s, 2868m, 1720s, 1625w, 1601w, 1584w, 1450s, 1375m, 1360w, 1338w, 1313m, 1270s, 1175m, 1108s, 1070s, 1045w, 1025s, 972s, 938m, 908w, 865w, 804w, 710s, 685w, 675w. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 0,94 (s, 3H, CH₃-C(2')); 1,09, 1,14 (2 s, je 3H, CH₃-C(2'), CH₃-C(6')); 1,90 (br. s, 3H, CH₃-C(3)); 1–2 (m, 6H, 3 CH₂); 4,96 (d, ³J = 9, 2H, 2H-C(1)); 5,72 (t, ³J = 9, 1H, H-C(2)); 5,90, 6,24 (2 d, je ³J = 15,5, je 1H, H-C(4), H-C(5)); 7,25–8,15 (m, 5 arom. H). MS: 218 (18, M⁺ – 112), 203 (3), 175 (8), 145 (22), 133 (19), 123 (29), 105 (100), 77 (47), 43 (77). Anal. ber. für C₂₂H₂₈O₃ (340,47): C 77,61, H 8,29; gef.: C 77,49, H 8,46.

3. Benzoessäure-[6'RS,8'RS,2E]- und [6'RS,8'SR,2E]-3-methyl-3-(2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2-propen-1-yl]ester (8). Die Lösung von 2,6 g 7 in 60 ml abs. Et₂O wurde bei 0° mit 0,5 ml BF₃·OEt₂ versetzt. Nach 3 Std. Rühren bei RT. wurde mit gepulvertem NaHCO₃ versetzt, gerührt und hierauf mit NaHCO₃ und ges. NaCl ausgewaschen. Nach Trocknen und Einengen wurden 2,49 g (96%) öliges 8 erhalten; Sdp. 160–165°/0,04 Torr (Kugelrohr, Luftbad). IR(Film): 3065w, 2960s, 2935s, 2865s, 1720s, 1680w, 1650w, 1603m, 1587w, 1492w, 1452s, 1383w, 1369m, 1340m, 1315m, 1270s, 1221w, 1206w, 1177s, 1130s, 1110s, 1069s, 1050w, 1024s, 1010w, 991w, 958m, 940m, 884m, 870w, 840w, 803w, 785w, 760w, 710s, 688w, 667m. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,08, 1,14 (2 s, je 3H, 2 CH₃-C(2')); 1,41 (s, 3H, CH₃-C(6')); 1,68 (br. s, 3H, CH₃-C(3)); 1–2,2 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂); 4,87 (d, ²J = 6,7, 2H, 2H-C(1)); 5,12, 5,16 (2 s, je 1H, H-C(8'), H-C(9')); 5,78 (t, J = 6,7, 1H, H-C(2)); 7,15–8,15 (m, 5 arom. H); folgende Signale müssen dem minderen cis-Isomeren zugeteilt werden: 1,43 (s, CH₃-C(6')); 1,73 (s, CH₃-C(2)); 5,04 (s, H-C(8')); 5,25 (d, J = 2, H-C(9')). MS: 340 (0,4, M⁺), 325 (3), 218 (67,5), 205 (37,5), 203 (27), 181 (17,5), 165 (28), 149 (13,5), 105 (100), 95 (21), 77 (27), 43 (24).

4. [6'RS,8'RS,2E]- und [6'RS,8'SR,2E]-3-Methyl-3-(2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2-propenol (9). Durch Verseifen einer Lösung von 2,4 g 8 in 25 ml Et₂O mit 10 ml 1,8M KOH in MeOH während 2 Std. bei RT. und üblicher Aufarbeitung wurden 1,50 g 9 als schwachgelbes, zähes Öl, Sdp. 150°/0,04 Torr (Kugelrohr, Luftbad) erhalten. IR (Film): 3600–3100s(br.), 3065w, 2960s, 2928s, 2864s, 1660w, 1649w, 1453s, 1440(sh), 1381m, 1366s, 1300m, 1274w, 1240w, 1220w, 1207w, 1190w, 1173m, 1128s, 1067s, 1018s(br.), 1005(sh), 990(sh), 952m, 883m, 870w, 850w, 786w, 760w, 712w, 668m. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz); Isomer 9A: 1,10, 1,15 (2 s, je 3H, 2 CH₃-C(2')); 1,41 (s, 3H, CH₃-C(6')); 1,59 (br. s, 3H, CH₃-C(3)); 1–2,2 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂); 4,18 (d, J = 9, 2H, 2H-C(1)); 5,09 (s, 1H, H-C(8')); 5,16 (s, 1H, H-C(9')); 5,7 (t, J = 9, 1H, H-C(2)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 MHz): 11,80 (CH₃-C(3)); 20,33 (C(4')); 25,94 (CH₃-C(2'), CH₃-C(6')); 30,69 (CH₃-C(2')); 34,49 (C(2')); 41,14, 41,44 (C(3'), C(5')); 58,71 (C(1)); 87,48 (C(8')); 87,49 (C(6')); 118,97 (C(9')); 127,16 (C(2)); 137,24 (C(3)); 154,46 (C(1')). Folgende Signale sind dem Isomer 9B zuzuordnen: 12,52 (CH₃-C(3)); 20,71 (C(4')); 25,54 (CH₃-C(6')); 27,43 (CH₃-C(2')); 34,95 (C(2')); 42,09 (C(3')); 87,93 (C(8') oder C(6')); 117,91 (C(9')); 125,83 (C(2)); 137,83 (C(3)); 153,58 (C(1')). MS: 236 (1,3, M⁺), 221 (7,8, M⁺ – 15), 205 (74, M⁺ – 31), 165 (19,8), 149 (7,3), 135 (10), 95 (23,7), 59 (41,2), 43 (100). Anal. ber. für C₁₅H₂₄O₂ (236,36): C 76,23, H 10,23; gef.: C 75,95, H 9,94.

5. [6'RS,8'RS,2E]- und [6'RS,8'SR,2E]-3-Methyl-3-(2',2',6'-trimethyl-7'-oxabicyclo[4.3.0]non-9'-en-8'-yl)-2-propenal (\pm)-10A bzw. (\pm)-10B. Die Lösung von 1,4 g 9 in 75 ml CH₂Cl₂ wurde unter Ar entgast und dann mit 7 g MnO₂ (basisch) versetzt. Nach 2,5 Std. Rühren bei RT. wurde filtriert und eingedampft; 1,3 g oranges, öliges Produkt. Nach Zugabe von 50 mg 2,2'-Di(tert-butyl)-5,5'-dimethyl-4,4'-thiodiphenol (TBP) wurde im Kugelrohr bei 120–125°/0,04 Torr destilliert. Die Trennung in die beiden Stereoisomeren erfolgte an einem Du-Pont-830-Liquid-Chromatographen an einer Säule LiChrosorb Si 60/7 μ (450 × 22,7 mm) mit Hexan/Diisopropyläther 3:2 + 100 mg TBP pro Liter Lösungsmittelgemisch bei 600 psi; s. Fig. 1. Ausbeute an Isomer (\pm)-10A 0,96 g, an Isomer (\pm)-10B 0,14 g. Isomer (\pm)-10A: Sublimiert bei 125°/0,04 Torr. Umkristallisation aus Et₂O/Hexan durch Kühlen; Schmp. 58,5–59,5°. UV (Hexan): 229,5 (19260). IR (KBr): 3065w, 3000m, 2985m, 2960s, 2928s, 2860s, 2850(sh), 2800m, 2764w, 2470w, 1665s, 1451s (br.), 1381s, 1368s, 1332w, 1315w, 1283m, 1244w, 1218w, 1208w, 1185m, 1175m, 1134s, 1120(sh), 1090s, 1031s, 998w, 989w, 982w, 958m, 940w, 910w, 884s, 870m, 850s, 835m, 787w, 750m, 675w, 665m. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,11, 1,15 (2 s, je 3H, 2 CH₃-C(2')); 1,44 (s, 3H, CH₃-C(6')); 2,11 (d, J = 2, 3H, CH₃-C(3)); 1–2,2 (m, 6H, CH₂CH₂CH₂); 5,20 (br. s,

2H, H–C(8'), H–C(9')); 6,12 (*dm*, $^3J = 8$, 1H, H–C(2)); 10,05 (*d*, $^3J = 8$, 1H, H–C(1)). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 20 MHz): 13,59 ($\text{CH}_3\text{--C}(2')$); 20,30 ($\text{C}(4')$); 25,94 ($\text{CH}_3\text{--C}(2')$, $\text{CH}_3\text{--C}(6')$); 30,59 ($\text{CH}_3\text{--C}(2')$); 34,78 ($\text{C}(2')$); 41,33 ($\text{C}(3')$, $\text{C}(5')$); 86,08 ($\text{C}(8')$); 88,82 ($\text{C}(6')$); 116,93 ($\text{C}(9')$); 125,83 ($\text{C}(2)$); 155,87 ($\text{C}(1')$); 161,95 ($\text{C}(3)$); 191,34 ($\text{C}(1)$). MS: 234 (12, M^+), 219 (42, $M^+ - 15$), 205 (100), 165 (62), 95 (70), 69 (40), 55 (27), 43 (89). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (234,34): C 76,88, H 9,46; gef.: C 77,14, H 9,54.

Isomer (\pm)-**10B**: Sehr oxydationsempfindliche Verbindung!, Sdp. 125–130°/0,04 Torr (Kugelrohr, Badtemp., mit etwas Zers.). UV (Hexan): 229 (17000), 270 (2400). IR (Film), 3077_w, 2995 (sh), 2960_s, 2930_s (br.), 2865_s, 2850 (sh), 2765_w, 2730_w, 1752_w, 1720_w, 1672_s (br.), 1618_w, 1458_s (br.), 1440_m, 1404_w, 1384_m, 1370_s, 1337_w, 1317_w, 1282_w, 1268_w, 1222_w, 1199_m, 1190 (sh), 1178_w, 1133_s, 1118 (sh), 1087_s, 1075 (sh), 1038_s, 1020_w, 1003_m, 977_w, 955_w, 938_w, 906_w, 879_m, 869_s, 851_m, 827_m, 790_w, 765_w, 670_w, 630_w. ^1H -NMR (CDCl_3 , 80 MHz): 1,09, 1,17 (2 s, je 3H, 2 $\text{CH}_3\text{--C}(2')$); 1,45 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{--C}(6')$); 2,14 (br. s, 3H, $\text{CH}_3\text{--C}(3)$); 1–2,2 (*m*, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 5,09 (br. s, 1H, H–C(8')); 5,29 (*d*, $^3J = 2$, 1H, H–C(9')); 6,14 (*dm*, $^3J = 8$, 1H, H–C(2)); 10,05 (*d*, $^3J = 8$, 1H, H–C(1)). ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 20 MHz): 13,97 ($\text{CH}_3\text{--C}(3)$); 20,60 ($\text{C}(4')$); 25,45 ($\text{CH}_3\text{--C}(6')$); 27,64 ($\text{CH}_3\text{--C}(2')$); 30,54 ($\text{CH}_3\text{--C}(2')$); 35,15 ($\text{C}(2')$); 41,42 ($\text{C}(5)$); 41,98 ($\text{C}(3')$); 86,48 ($\text{C}(8')$); 88,98 ($\text{C}(6')$); 115,81 ($\text{C}(9')$); 124,83 ($\text{C}(2)$); 155,23 ($\text{C}(1')$); 162,62 ($\text{C}(3)$); 191,50 ($\text{C}(1)$). MS: 234 (M^+), 219, 205, 165, 95. Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (234,34): C 76,88, H 9,46; gef.: C 76,83, H 9,68.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 61, 783 (1978).
- [2] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 61, 1511 (1978).
- [3] D. Goodfellow, G. P. Moss, J. Szabolcs, Gy. Tóth & B. C. L. Weedon, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3925.
- [4] M. Acemoglu & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 67, 184 (1984).
- [5] A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* 61, 2681 (1978).
- [6] W. Eschenmoser, E. Märki-Fischer & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 67, 170 (1984).
- [7] G. M. Sheldrick, (*SHELXTL, Revision 3.0*), Universität Göttingen, BRD, 1981.
- [8] E. Märki-Fischer, R. Buchecker, C. H. Eugster, G. Englert, K. Noack & M. Vecchi, *Helv. Chim. Acta* 65, 2198 (1982).
- [9] M. Acemoglu & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 67, im Druck.
- [10] E. Märki-Fischer, U. Marti, R. Buchecker & C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* 66, 494 (1983).