

202. Methyl-jasmonat: Ein kurzer Weg zum Naturstoff und seinem unnatürlichen Enantiomer *via* Palladium(0)-induzierte, enantiodivergente Alkylierung von Cyclopent-2-en-1,3-diol-Derivaten

von Franz-Peter Montforts*, Ingrid Gesing-Zibulak und Wassilios Grammenos

Institut für Organische Chemie, FB 2 Biologie-Chemie, Universität Bremen, Leobener Str. NW 2,
D-2800 Bremen 33

und Manfred Schneider und Kurt Laumen

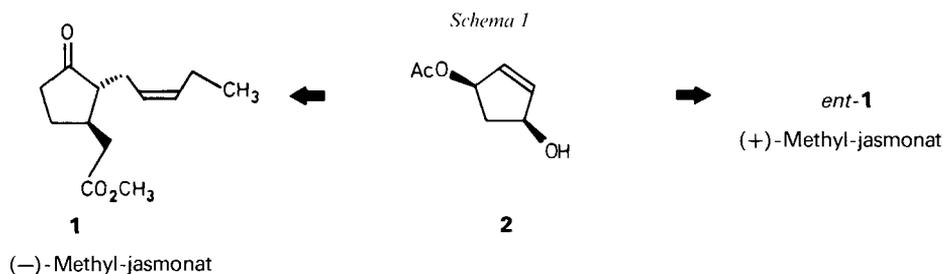
FB 9 – Bergische Universität – GH – Wuppertal, D-5600 Wuppertal

(24.VII.89)

Methyl Jasmonate: A Short Synthesis of Naturally Occurring Methyl Jasmonate and its Unnatural Enantiomer *via* Enantiodivergent Alkylation of Cyclopent-2-ene-1,2-diol Derivatives by Palladium(0)-Induced Reactions

Palladium-catalyzed alkylation of cyclopent-2-ene-1,2-diol derivatives like **2** is a useful method for enantiodivergent functionalization, resulting in both enantiomeric series of chiral building blocks. The chiral building blocks **3** and **13** can be transformed to methyl jasmonate (**1**) and its unnatural enantiomer *ent*-**1**, recent statement [1b] that **1** has no odour at all and that 'methyl jasmonate's' fragrance is actually due to its *cis*-isomer *ent*-**11** has been confirmed also for the enantiomeric series.

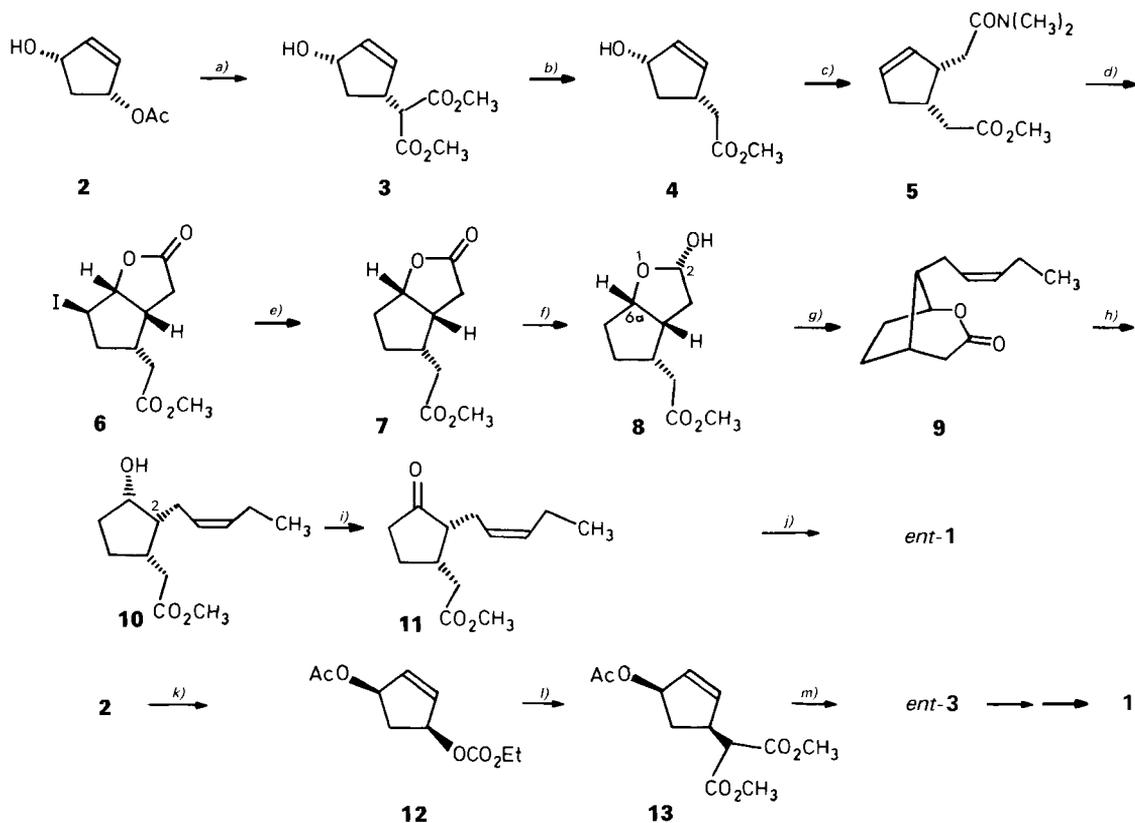
1. Einleitung. – Methyl-jasmonat (**1**) ist wegen seiner olfaktorischen Eigenschaften ein begehrtes Produkt der Riechstoffindustrie [1]. Der Bedarf an Methyl-jasmonat lässt sich nur durch chemische Synthese decken. Zahlreichen Synthesen, die zu racemischem Methyl-jasmonat (**1** und *ent*-**1**¹⁾; s. *Schema 1*) führen [2], stehen nur drei Wege zu enantiomerenreinem natürlichem Methyl-jasmonat [3] gegenüber.



Wir berichten über ein Synthesekonzept, das ausgehend von einem gemeinsamen chiralen Baustein **2** [4] auf enantiodivergenten Wegen über die Diester **13** oder **3** wahlweise zu **1** oder unnatürlichem *ent*-**1** führt (*Schema 2*).

¹⁾ Sämtliche Syntheseoperationen sind zunächst in der racemischen Reihe ausgearbeitet und optimiert worden. Der Einfachheit halber wird nur über eine enantiomere Reihe berichtet.

Schema 2



a) NaH, 2,3 mol-% [Pd(Ph₃P)₄], THF, RT., 3,5 h (81%). b) Me₄NOAc, 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on (*N,N'*-Dimethylethylenharnstoff) 95°, 18 h (75%). c) CH₃C(OCH₃)₂N(CH₃)₂, *o*-Xylol, 150°, 3 h (73%). d) I₂, THF/H₂O, RT., 12 h (81%). e) Bu₃SnH, AIBN, Benzol, 45°, 1 h (87%). f) 1 equiv. DIBAH, THF, -78°, 2 h (88%); **8/2-*epi*-8** = 85:15. g) Ph₃(Pr)PBr, NaN(SiMe₃)₂, -78°, 2 h, RT., 12 h (66%); **9/(*E*)-Isomer von 9** = 96:4. h) KOH, MeOH, RT., 12 h; CH₂N₂, CH₂Cl₂, RT., 10 min (83%). i) Na₂Cr₂O₇, Aceton, 2N H₂SO₄, 0° bis RT., 5 h (88%); *ca.* (4:6)-Gemisch *ent*-**1/11**. j) Et₃N, 130°, 24 h (85%); *ent*-**1/11** = 98:2; *ent*-**1/(*E*)-Isomer von ent-1** = 96:4. k) ClCO₂Et, Pyridin, CH₂Cl₂, RT., 2 h (92%). l) NaH, 2,5 mol-% [Pd(Ph₃P)₄], THF, RT., 3 h (80%). m) K₂CO₃, MeOH, RT., 2 h (90%).

Um mögliche Unterschiede in den olfaktorischen Eigenschaften von **1** und *ent*-**1** aufzudecken, hat uns der Aufbau von letzterem besonders gereizt. Neben unterschiedlichen olfaktorischen Charakteristika in den enantiomeren Reihen ist auch die Duftnote des *cis*-Isomeren **11** von Interesse. Nach Angaben von Nishida [1b] soll der Duft von Methyl-jasmonat (**1**) ausschliesslich auf einer Verunreinigung mit dem *cis*-Stereoisomer *ent*-**11** beruhen²⁾. Um dieser Frage nachzugehen, haben wir den Synthesepfad so ausgelegt, dass zunächst die *cis*-Stereoisomeren **11** oder *ent*-**11** gebildet werden. Deren basenkatalysierte Isomerisierung zum thermodynamisch günstigeren *trans*-konfigurierten Methyl-jasmonat *ent*-**1** bzw. **1** ist bereits einige Male synthetisch genutzt worden [5].

²⁾ Zur Diskussion der olfaktorischen Eigenschaften von **1** und seinem Stereoisomer s. a. [3c].

2. Synthese. – Ausgangspunkt¹⁾ der Synthese des unnatürlichen (+)-Methyl-jasmons (*ent*-**1**) ist enantiomerenreines Hydroxycyclopent-2-enyl-acetat (**2**), das man leicht durch enzymatische Hydrolyse aus seinem Diacetat erhält [4][6]. Die AcO-Funktion in **2** lässt sich Pd(0)-induziert mit Malonsäure-dimethylester unter Bildung von **3** substituieren. Wie erwartet verläuft die Reaktion unter Konfigurationserhaltung [7]³⁾. Beim Erhitzen mit Me₂NOAc in 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on wird der Diester **3** leicht zum Monoester **4** demethoxycarbonyliert [10]. Eine (Amid-acetal)-*Claisen*-Umlagerung [11] an der Allylalkohol-Struktur von **4** unter Bildung des Amids **5** legt den Grundstein für die Einführung der Keto-Funktion und die Anknüpfung der olefinischen Seitenkette. Die Orthoester-Methode [12] der *Claisen*-Umlagerung erweist sich im vorliegenden Beispiel als präparativ weniger geeignet, da unter den Reaktionsbedingungen überwiegend Lacton-Bildung zwischen allylischer OH-Funktion und Essigsäure-Seitenkette eintritt. Die *Ireland*-Variante [13] der *Claisen*-Umlagerung wurde aufgrund weiterer deprotonierbarer Positionen im Edukt **4** als wenig erfolgversprechend betrachtet.

In der sich anschliessenden Iod-Lactonisierung [14] kann die unerwünschte Amid-Gruppe völlig problemlos beseitigt und zugleich die für die spätere Keto-Gruppe benötigte O-Funktion in den Fünfring eingeführt werden (→**6**). Aus dem kristallinen Iodlacton **6** lässt sich das I-Atom mit Tributylzinnhydrid unter Standardbedingungen entfernen [15]. Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) reduziert das Lacton **7** selektiv zum Lactol **8** und seinem 2-Epimer im Verhältnis 85:15 [16][5 b]. Die Konfigurationszuordnung des Lactols **8** basiert auf 'nuclear-Overhauser-enhancement'-Differenzspektroskopie (NOE), die die räumliche Nachbarschaft der Protonen an C(2) und C(6a) aufzeigt. Bicyclische Verbindungen des Typs **6–8** [5] sind auch in bisherigen Synthesen von racemischem Methyl-jasmonat auf anderen Wegen erhalten worden.

Das Lactol **8** steht mit seiner Aldehyd-Form im Gleichgewicht und ermöglicht dadurch die Anknüpfung der Seitenkette mittels *Wittig*-Reaktion. Die mit hoher Stereoselektion ((*Z/E*)-Verhältnis 96:4) unter den von *Bestmann* [17] ausgearbeiteten Bedingungen ablaufende *Wittig*-Reaktion ist von einer Lactonisierung begleitet. Die im Laufe der Olefinierung freigesetzte OH-Funktion reagiert mit der Ester-Gruppe unter Bildung des bicyclischen Lactons **9**. Beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches setzt sich die Lacton-Bildung fort, so dass schliesslich in hoher Ausbeute Bicyclus **9** entsteht, wodurch sich die Produktisolierung wesentlich vereinfacht. Hydrolyse des Lactons **9** und Veresterung mit Diazomethan ergeben die ursprünglich angestrebte OH-Verbindung **10**. Die Verbindung **10** ist das letzte an C(2) konfigurationsstabile Zwischenprodukt im Syntheseweg zum Methyl-jasmonat. Deshalb wurde an dieser Stelle eine Überprüfung der Enantiomerenreinheit vorgenommen. Mit [Eu(tfc)₃] als optisch reinem Verschiebungsreagenz, das mit der OH-Funktion starke Wechselwirkungen eingeht und eine Aufspaltung der CO₂Me-Signale im ¹H-NMR-Spektrum verursacht, konnte die Enantiomerenreinheit von **10** im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode nachgewiesen werden. *Jones*-Oxidation des Alkohols **10** zu unnatürlichem *cis*-Methyl-jasmonat (**11**) und basenkatalysierte Äquibrierung [5] der Pentenyl-Seitenkette in die thermodynamisch günstigere *trans*-Anordnung komplettieren die Synthese von unnatürlichem (+)-Methyl-jasmonat (*ent*-**1**).

³⁾ Parallel zu den eigenen Untersuchungen zeigten *Oppolzer* und *Deardorff*, dass sich *trans*-4-Chlorocyclopent-2-enyl-acetat [8] und Monoacetat **2** [9] Pd(0)-katalysiert unter Retention der Konfiguration mit Nucleophilen umsetzen.

In die natürliche Reihe zum (–)-Methyl-jasmonat (**1**) gelangt man über das enantiomerenreine Carbonat **12**. Die Carbonat-Gruppe in **12** lässt sich regioselektiv und unter Retention Pd(0)-induziert mit 2-Natriomalonsäure-dimethylester substituieren (→**13**). Obwohl die Reaktion auch mit nicht deprotoniertem Malonsäureester abläuft, da im Reaktionsverlauf aus der Carbonat-Gruppe freigesetztes Ethanolat die nötige Deprotonierung bewirkt [18], ist es zur Ausbeutesteigerung und Verkürzung der Reaktionsdauer günstiger, von vornherein das Anion des Malonesters einzusetzen. Nach selektiver Hydrolyse der AcO-Gruppe in **13** erhält man den Diester *ent*-**3**, der auf dem für unnatürliches Methyl-jasmonat beschriebenen Weg in den Naturstoff **1** übergeführt werden kann.

Schlussfolgerung. – Das vorgestellte Synthesekonzept macht sämtliche Stereoisomeren des Methyl-jasmonats – ausgenommen die Isomeren mit (*E*)-konfigurierten Doppelbindungen – ausgehend von einem gemeinsamen optisch aktiven Baustein **2** in enantiomerenreiner Form verfügbar. Erstem Anschein nach lassen sich keine Unterschiede in den olfaktorischen Eigenschaften von (–)-Methyl-jasmonat (**1**) und seinem unnatürlichen Enantiomeren *ent*-**1** feststellen. Unsere Beobachtungen bestätigen die Befunde von *Nishida* und *Acree* [1b], wonach natürliches (–)-Methyl-jasmonat (**1**) mit *trans*-Konfiguration kaum riecht, auch für das unnatürliche, *trans*-konfigurierte Enantiomer *ent*-**1**. Die *cis*-konfigurierten Stereoisomere **11** und *ent*-**11** besitzen dagegen eine intensive Duftnote. Für eine genaue Beurteilung der olfaktorischen Eigenschaften der Verbindungen sind weitere Prüfungen erforderlich.

Wir danken Herrn *J. Stelten* (Abt. Prof. Dr. *D. Leibfritz*) für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau *A. Lincke* für die Durchführung von HPLC-Trennungen. Die Arbeit wurde vom *Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und von der *Zentralen Forschungskommission (FNK)* der Universität Bremen unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. DC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F 254 (*Merck*), Sichtbarmachen im Fluotestgerät (*Quarzlampengesellschaft*, Hanau) oder im I₂-Dampf. Säulenchromatographie ('flash'-Chromatographie): *Matrex LC 60 A 20–45* und Kieselgel 32–63 µm 60 A (*ICN Biomedicals*). HPLC: *Waters 510* (anal.) oder *Knauer* (präp.) mit Zweikanal-Potentiometerschreiber *BBC Metrawatt Servogor 220*; *Polygosil 60–10* von *Macherey & Nagel* als stationäre Phase; anal. Säulen von 300 mm Länge und 3,9 mm lichter Weite; Detektion mit UV-Spektrometer bei 254 nm und mit Differentialrefraktometer. GC: *United Technologies Packard*, Model 437 S; fused-silica-Kapillarsäule *OV-1-CB-0,25*, 25 m × 0,32 mm, *Macherey & Nagel*; Trägergas N₂. Schmp.: Heitzschmikroskop nach *Kofler*; unkorrigiert. Spezifische Drehungen: *Perkin-Elmer-243-Polarimeter* (*c* in g/100 ml); alle Drehwerte bei λ = 589 nm. UV/VIS: *Kontron UVIKON, 810*. IR: *Nicolet 5-DX FT-IR*; Angabe von $\tilde{\nu} \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-NMR: *Bruker WH 360* mit *Aspect-3000-Computer*, Me₄Si als interner Standard (= 0,00 ppm); alle Spektren bei RT. MS: *Finnigan MAT 8222* und *CH 7 A (MAT)*; Ionisationsenergie 70 eV. Elementaranalysen: *Analytisches Laboratorium Beller*, Göttingen.

Unnatürliche Reihe. – 2-[*1R,4S*]-4-Hydroxycyclopent-2-enyl]malonsäure-dimethylester (**3**). Zu einer gut gerührten Suspension von 600 mg (10 mmol) NaH (80% Dispersion in Weissöl, 2mal mit Cyclohexan gewaschen) in 60 ml THF tropfte man unter Eiskühlung und unter Ar langsam 2,64 g (20 mmol) Dimethyl-malonat und rührte bis zur Beendigung der H₂-Entwicklung (ca. 1 h) bei RT. weiter. In einem zweiten Gefäss bereitete man eine Lsg. von 1,42 g (10 mmol) [*1R,4S*]-4-Hydroxycyclopent-2-yl-acetat (**2**); [α]_D²⁰ = +68,8 (*c* = 1,3, CHCl₃); e. e. > 99%) und 268 mg (0,23 mmol) [Pd(Ph₃P)₄] in 50 ml THF bei RT. und liess 20 min rühren. Diese Lsg. versetzte man auf einmal mit dem Dimethyl-2-natriomalonat in THF und rührte 3,5 h bei RT. (DC-Kontrolle mit Et₂O/Petrolether (10:1) unter Ar weiter. Zur Aufarbeitung verteilte man zwischen 50 ml 1N HCl und 50 ml Et₂O, extrahierte 2mal mit je 50 ml Et₂O und wusch die vereinigten org. Phasen nacheinander mit je 40 ml 1N HCl und ges. wässr. NaCl-Lsg. Nach

dem Trocknen (Na_2SO_4) dampfte man ein und chromatographierte den Rückstand an 150 g Kieselgel mit Petroether/ Et_2O 1:10). Kugelrohrdestillation (Badtemp. $110^\circ/0,03$ Torr) gab 1,73 g (80,8%) im HPLC (Hexan/AcOEt 1:1, 2 ml/min, Refraktometer) einheitliches **3** als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20} = +21,0$ ($c = 2,15$, CHCl_3). IR (Film): 3444s (OH), 3057w (CH), 2959m, 2896w, 1740s (CO), 1435s, 1257m, 1083s, 1032s, 920m, 892m, 864w, 765s. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1,58 (dt, $J = 5, 3, 3$, $\text{H}_A\text{-C}(5)$); 2,57 (dt, $J = 8, 7, 6$, $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 3,28 (m, $\text{H-C}(1)$); 3,53 (d, $J = 10$, $\text{H-C}(\alpha)$); 3,77, 3,78 (s, 2 MeO); 4,79 (m, $\text{H-C}(4)$); 5,89 (m, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$). MS (80°): 196 (8, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 164 (17), 133 (15), 105 (17), 82 (100), 79 (20). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (214,22): C 56,06, H 6,58; gef.: C 55,86, H 6,67.

(1*R*,4*S*)-4-Hydroxycyclopent-2-en-1-essigsäure-methylester (**4**). Die Lsg. von 2,0 g (9,33 mmol) **3** in 80 ml H_2O -freiem 1,3-Dimethyl-imidazolidin-2-on wurde unter Ar mit 8,0 g (60,0 mmol) Me_4NOAc versetzt und 13 h auf 95° erhitzt. Die auf RT. abgekühlte braune Mischung wurde zwischen Et_2O und H_2O verteilt und 5mal mit je 50 ml Et_2O extrahiert. Man schüttelte die vereinigten Et_2O -Extrakte 1mal mit 60 ml ges. wässr. NaCl-Lsg., trocknete (Na_2SO_4) und dampfte ein. Chromatographie an 100 g Kieselgel mit Et_2O /Petroether 10:1 und Kugelrohrdestillation ($80^\circ/0,05$ Torr) ergaben 1,1 g (75,4%) **4**. $[\alpha]_D^{20} = +19,5$ ($c = 1,931$, CHCl_3). IR (Film): 3430s (OH), 3064w, 2952m, 1735s (C=O), 1440m, 1363m, 1280s, 1203w, 1166m, 1057m, 1025m, 850m, 758m. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1,4 (dt, $J = 5, 3, 5$, $\text{H}_A\text{-C}(5)$); 2,0 (s, OH); 2,41–2,63 (m, $\text{CH}_2(\alpha)$, $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 2,98 (m, $\text{H-C}(1)$); 3,69 (s, MeO); 4,80 (m, $\text{H-C}(4)$); 5,88 (s, $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$). MS (50°): 156 (2, M^+), 138 (23, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 124 (7), 107 (21, 138 – MeO), 96 (18), 95 (22), 83 (82), 82 (100), 79 (86), 78 (46). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156,18): C 61,52, H 7,74; gef.: C 61,48, H 7,72.

(3*aR*,4*R*,6*R*,6*aR*)-Perhydro-6-iodo-2-oxo-2H-cyclopenta[b]furan-4-essigsäure-methylester (**6**). Eine Lsg. von 1 g (6,4 mmol) **4** in 80 ml H_2O -freiem *o*-Xylol wurde mit 3,5 g (26,2 mmol) frisch destilliertem *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal versetzt. Man erhitzte 2,5 h auf 155° unter Ar, wobei ein mit 5 g Molekularsieb (3 Å) gefüllter Soxhlet-Extraktor zum Abfangen des gebildeten MeOH dienen. Man liess die orange-braune Mischung auf RT. abkühlen, dampfte ein und trocknete 10 min i. HV. Danach chromatographierte man an 90 g Kieselgel mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 20:1,5. Kugelrohrdestillation ($130^\circ/0,03$ Torr) ergab 1,05 g (72,8%) Amid **5** als sich schnell gelb verfärbendes Öl, das sofort weiter umgesetzt wurde. Das rohe Amid **5** löste man in 50 ml THF und fügte 2,55 g (10 mmol) I_2 zu. Dann gab man 50 ml H_2O dazu und liess über Nacht bei RT. unter Ar weiterrühren. Zur Aufarbeitung versetzte man bis zum Farbumschlag nach Gelb mit festem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und extrahierte 3mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 . Die vereinigten org. Auszüge schüttelte man 1mal mit je 30 ml ges. wässr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. sowie H_2O aus und trocknete (Na_2SO_4). Nach Eindampfen und Kristallisation aus Hexan/AcOEt erhielt man 1,22 g (80,8% bzgl. **5**) **6**. DC (Petroether/AcOEt 1:1): R_f ca. 0,45. Schmp. 95° . $[\alpha]_D^{22} = -15,67$ ($c = 0,67$, MeOH). IR (KBr): 2994w, 2952m, 2846w, 1770s, (C=O, Lacton), 1735s (C=O, Ester), 1435m, 1328m, 1265m, 1205m, 1175s, 1145s, 995s, 880s. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1,73–1,83 (m, $\text{H}_A\text{-C}(5)$); 2,12–2,19 (m, $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 2,38–2,47 (m, $\text{CH}_2(\alpha)$); 2,50–2,57 (dd, $J = 16,5, 6,5$, $\text{H-C}(3)$); 2,63–2,71 (dd, $J = 16,5, 10,6$, $\text{H-C}(3)$); 3,10–3,22 (m, $\text{H-C}(4)$); 3,28–3,37 (m, $\text{H-C}(3a)$); 3,71 (s, MeO); 4,46 (d, $J = 5$, $\text{H-C}(6)$); 5,28 (d, $J = 6,5$, $\text{H-C}(6a)$). FAB-MS: 325 ($[M + \text{H}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IO}_4$ (324,11): C 37,05, H 4,04, I 39,15; gef.: C 37,17, H 4,13, I 39,10.

cis-2-[(Dimethylcarbamoyl)methyl]cyclopent-3-en-1-essigsäure-methylester (*rac*-**5**) aus Vorversuch. Die Lsg. von 861 mg (5,52 mmol) *rac*-**4** in 60 ml H_2O -freiem *o*-Xylol wurde mit 3,5 g (28 mmol) *N,N*-Dimethylacetamid-dimethylacetal wie oben versetzt (3 h unter Rückfluss) und aufgearbeitet (100 g Kieselgel): 900 mg (72,4%) *rac*-**5** als oranges Öl, das man durch Kugelrohrdestillation ($120^\circ/0,03$ Torr) reinigte. IR (Film): 3050w, 2955s, 2930m, 1735s (C=O, Ester), 1651s (C=O, Amid), 1270m, 1150m, 1018m, 850m, 716s, 630m. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 2,01–2,10 (m, $\text{H-C}(1)$); 2,13–2,20 (dd, $J = 14,7, 9,3$, $\text{H}_A\text{-C}(5)$ oder $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 2,27–2,39 (m, CH_2); 2,43–2,54 (m, CH_2); 2,74–2,87 (m, $\text{H}_A\text{-C}(5)$ oder $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 2,95, 2,99 (s, Me_2N); 3,17–3,29 (m, $\text{H-C}(2)$); 3,68 (s, MeO); 5,71–5,79 (m, $\text{H-C}(3)$, $\text{H-C}(4)$). MS (80°): 226 (5, $[M + \text{H}]^+$), 225 (8, M^+), 194 (9, $M^+ - \text{MeO}$), 152 (79, $M^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$), 150 (12, 194 – Me_2N), 87 (66), 79 (25), 72 (100, O=CNMe₂), 45 (33). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (225,29): C 63,97, H 8,50, N 6,21; gef.: C 64,14, H 8,53, N 6,20.

(3*aR*,4*S*,6*aS*)-Perhydro-2-oxo-2H-cyclopenta[b]furan-4-essigsäure-methylester (**7**). Eine Lsg. von 1,20 g (3,70 mmol) **6** in 60 ml H_2O -freiem Benzol wurde mit ca. 5 mg AIBN (2,2'-Dimethyl-2,2'-azobis(propannitril)) versetzt. Dann tropfte man bei 47° (Ölbadtemp.) 2,15 g (7,40 mmol) Bu_3SnH unter Ar langsam zu, rührte 1,5 h bei 47° (DC-Kontrolle, AcOEt/Petroether 1:1), dampfte ein und trocknete 10 min i. HV. Chromatographie an 100 g Kieselgel mit AcOEt/Petroether 1:1 und Kugelrohrdestillation ($100^\circ/0,02$ Torr) lieferten 640 mg (87,2%) **7** als farbloses Öl. DC (Petroether/AcOEt 1:1): R_f ca. 0,25. $[\alpha]_D^{20} = +22,5$ ($c = 0,63$, CHCl_3). IR (KBr): 2960w, 2900w, 2870w, 1770s (C=O, Lacton), 1735s (C=O, Ester), 1435m, 1365s, 1185s, 995m. $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1,28–1,41 (m, $\text{H-C}(5)$ oder $\text{H-C}(6)$); 1,71–1,87 (m, $\text{H-C}(5)$ oder $\text{H-C}(6)$); 2,03–2,11 (m, $\text{H-C}(5)$ oder $\text{H-C}(6)$); 2,32–2,62 (m, $\text{CH}_2(3)$, $\text{CH}_2(\alpha)$, $\text{H-C}(3a)$); 3,07–3,16 (m, $\text{H-C}(4)$); 3,69 (s, MeO); 5,07 (t, $J = 8,5$, $\text{H-C}(6a)$). MS (70°): 199 (2, $M + \text{H}^+$), 198 (7, M^+), 180 (15, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 167 (31, $M^+ - \text{MeO}$), 166 (46), 152 (58), 138 (44), 125

(51), 97 (64), 96 (100), 81 (52), 74 (51), 67 (35), 55 (37), 41 (55), 27 (31). Anal. ber. für $C_{10}H_{14}O_4$ (198,22): C 60,59, H 7,12; gef.: C 60,65, H 7,20.

(2*S*,3*aR*,4*S*,6*aS*)-*Perhydro-2-hydroxy-2H-cyclopenta[b]furan-4-essigsäure-methylester* (**8**) und (2*R*,3*aR*,4*S*,6*aS*)-**8**. Zu einer auf -78° abgekühlten Lsg. von 940 mg (4,74 mmol) **7** in 50 ml THF tropfte man mittels einer Injektionsspritze 5 ml DIBAH (5 mmol; 1*M* in Hexan) unter Ar zu. Man liess 3 h bei -78° rühren, gab 5 ml H_2O dazu und liess auf 0° erwärmen. Danach gab man soviel 1*M* HCl zu, bis der gebildete $Al(OH)_3$ -Niederschlag in Lsg. ging und extrahierte 3mal mit je 50 ml Et_2O . Die vereinigten org. Auszüge wurden 2mal mit je 40 ml ges. wässr. $NaHCO_3$ - und 1mal mit 50 ml ges. wässr. NaCl-Lsg. gewaschen. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen chromatographierte man den dickflüssigen Rückstand an 60 g Kieselgel mit Petrolether/AcOEt 1:1: 840 mg (88,5%) analysenreines Epimerengemisch **8**/(2*R*,3*aR*,4*S*,6*aS*)-**8** im Verhältnis 85:15. DC (Hexan/AcOEt 1:1): R_f ca. 0,29. IR (Film): 3423*s* (OH), 2959*s*, 2925*s*, 2860*m*, 1735*s*, (C=O, Ester), 1440*m*, 1257*m*, 1238*w*, 1200*m*, 1160*m*, 1040*m*, 965*m*, 930*m*, 885*w*, 800*m*. 1H -NMR von **8** (360 MHz, $CDCl_3$): 1,21–1,35 (*m*, H–C(5)); 1,53–1,72 (*m*, H_A –C(3), CH_2 (6)); 1,72–1,80 (*m*, H–C(5)); 1,83–1,90 (*m*, H_B –C(3)); 2,24–2,39 (*m*, H–C(4), CH_2 (α)); 2,95 (*m*, OH, austauschbar gegen D); 2,97 (*m*, H–C(3a)); 3,69 (*s*, MeO); 4,71–4,77 (*t*, H–C(2)); 5,56 (*dd*, $J = 4,5$, H–C(6a)). MS (80°): 200 (5, M^+), 182 (37, $M^+ - 18$), 151 (182 – MeO), 141 (32), 122 (40), 94 (98), 81 (100), 80 (98), 74 (67), 67 (24), 57 (42), 43 (68). Anal. ber. für $C_{10}H_{16}O_4$ (200, 22): C 59,98, H 8,05; gef.: C 60,10, H 8,10.

(1*S*,5*S*,8*R*)-**8**-[(2'*Z*)-*Pent-2'-enyl*]-2-oxabicyclo[3.2.1]octan-3-on (**9**). Zu der Lsg. von 1,83 g (10 mmol) $NaN(SiMe_3)_2$ in 40 ml H_2O -freiem THF gab man unter Ar 3,08 g (8 mmol) Triphenyl(propyl)phosphoniumbromid (2 h bei 80° i. HV. getrocknet) und rührte 30 min bei RT. und dann 2 h unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf RT. filtrierte man unter Ar vom ausgefallenen NaBr ab. Zu der auf -78° gekühlten dunkelroten Ylid-Lsg. tropfte man die Lsg. von 200 mg (0,99 mmol) **8**/(2*R*,3*aR*,4*S*,6*aS*)-**8** in 1 ml THF. Zunächst wurde 2 h bei -78° und dann über Nacht bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lsgm. abdestilliert und der Rückstand mit Hexan digeriert. Dann filtrierte man das ungelöste Ph_3PO ab, wusch das Filtrat nacheinander mit 37% $NaHSO_3$ -Lsg. sowie H_2O , trocknete (Na_2SO_4), dampfte ein und chromatographierte den Rückstand an 40 g Kieselgel mit Petrolether/AcOEt 2:1. Nach Kugelrohrdestillation (100°/0,05 Torr) erhielt man 127 mg (66,0%) **9** als farbloses Öl mit charakteristischem, intensivem, angenehmem Geruch. $[\alpha]_D^{20} = +70,8$ ($c = 0,309$, $CHCl_3$). DC (Petrolether/AcOEt 2:1): R_f ca. 0,32. IR (Film): 3050*w*, 2959*s*, 2875*m*, 1735*s* (C=O, Lacton), 1637*w*, 1461*m*, 1440*s*, 1377*m*, 1257*m*, 1180*m*, 1141*s*, 1103*w*, 1056*s*, 1003*s*, 971*m*, 930*m*, 898*m*, 719*w*. 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): 0,98 (*t*, $J = 7,2$, CH_3 (5')); 1,69–1,82 (*m*, 2 H); 1,89–2,28 (*m*, 6 H); 2,30–2,43 (*m*, 3 H); 2,71–2,80 (*m*, 1 H); 4,59 (*m*, H–C(1)); 5,32–5,41 (*m*, H–C(3') oder H–C(4')); 5,44–5,53 (*m*, H–C(4') oder H–C(3')). MS (60°): 194 (17, M^+), 176 (3, $M^+ - H_2O$), 151 (4), 134 (71), 125 (23), 119 (27), 93 (22), 81 (25), 79 (37), 68 (100), 67 (44), 55 (27), 41 (52). Anal. ber. für $C_{17}H_{18}O_2$ (194,27): C 74,19, H 9,34; gef.: C 74,03, H 9,18.

(1*S*,2*R*,3*S*)-3-*Hydroxy-2'[(2'Z)-pent-2'-enyl]cyclopentan-1-essigsäure-methylester* (**10**). Eine Lsg. von 125 mg (0,64 mmol) **9** in 9 ml MeOH wurde mit 300 mg (5,34 mmol) KOH versetzt und nach Zusatz von 5 Tropfen H_2O in verschlossenen Kolben bei RT. über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung versetzte man mit 10 ml H_2O , dampfte das MeOH ab und säuerte mit verd. H_2SO_4 -Lsg. bis pH ca. 3–4 an. Danach extrahierte man 3mal mit je 20 ml $CHCl_3$, wusch die vereinigten org. Extrakte mit 20 ml ges. NaCl-Lsg., trocknete (Na_2SO_4), dampfte ein, nahm den Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 auf und versetzte bis zur bleibenden Gelbfärbung mit Diazomethan in Et_2O . Nach Eindampfen wurde der Rückstand an 15 g Kieselgel mit Petrolether/AcOEt 1:1 chromatographiert und im Kugelrohr destilliert (100°/0,03 Torr); 120 mg (82,8%) **10** als farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20} = -14,05$ ($c = 0,427$, $CHCl_3$). DC (Petrolether/AcOEt 2:1): R_f ca. 0,36. IR (Film): 3472*s* (OH), 3008*w*, 2959*s*, 2875*m*, 1735*s* (C=O, Ester), 1440*m*, 1377*w*, 1314*w*, 1257*w*, 1208*m*, 1173*m*, 1068*w*, 1011*m*, 920*w*, 871*w*, 702*w*. 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): 0,98 (*t*, $J = 7,5$, CH_3 (5')); 1,55–1,76 (*m*, 3 H); 1,80–1,95 (*m*, 3 H); 1,99–2,14 (*m*, 3 H); 2,21–2,30 (*m*, 1 H); 2,35–2,52 (*m*, 3 H); 3,68 (*s*, MeO); 4,19–4,24 (*m*, H–C(3)); 5,40 (*m*, H–C(2'), H–C(3')). 1H -NMR (12 mg **10**, 20 mg $[Eu(tfc)_3]$, 0,5 ml $CDCl_3$, -10°): kein zusätzliches MeO-Signal von *ent*-**10** wie bei *rac*-**10**. MS (30°): 226 (3, M^+), 208 (22, $M^+ - H_2O$), 152 (74), 139 (46), 134 (100), 119 (41), 107 (33), 105 (34), 79 (36). Anal. ber. für $C_{13}H_{22}O_3$ (226,31): C 68,99, H 9,80; gef.: C 69,16, H 9,85.

(1*S*,2*S*)-3-*Oxo-2'[(2'Z)-pent-2'-enyl]cyclopentan-1-essigsäure-methylester* (*ent*-**1**; unnatürliches (+)-*Methyl-jasmonat*). In eine Lsg. von 200 mg (0,88 mmol) **10** in 20 ml CH_2Cl_2 liess man bei einer Innentemp. von -2 bis 2° innerhalb von 10 min 1,8 ml *Jones*-Reagenz tropfen. Dann rührte man 20 min bei dieser Temp. und dann über Nacht bei RT. weiter. Darauf wurde die org. Phase abgetrennt, 1mal mit wässr. ges. $NaHCO_3$ - sowie mit wässr. ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und eingedampft. Kugelrohrdestillation (85°/0,01 Torr) ergab 175 mg (88%) *cis/trans*-Gemisch im Verhältnis ca. 6:4 (HPLC: Isooctan/Butyl-acetat 10:2, 2 ml/min, Refraktometer; GC: 160°). Ohne vorherige Reinigung erhitzte man das *cis/trans*-Gemisch 25 h mit 2 ml Et_3N in einem abgeschlossenen Glasrohr bei 135° . Nach Abkühlen dampfte man das Et_3N ab und destillierte den Rückstand im Kugelrohr (82°/0,01 Torr): 168 mg (85,1%) *ent*-**1**, das laut GC noch 2% **11** und 4% (*E*)-Isomer enthielt. Zur Bestimmung

physikalischer Eigenschaften wurde das Gemisch durch prep. HPLC (Isooctan/Butyl-acetat 10:2, 15 ml/min, Refraktometer) aufgetrennt: 130 mg (66%) im HPLC und GC einheitliches *ent*-**1** und 35 mg (18%) mit unnatürlichem *cis*-Methyl-jasmonat (**11**) und den (*E*)-Isomeren angereichertes *ent*-**1**. *ent*-**1**: $[\alpha]_D^{20} = +90,4$ ($c = 0,31$, MeOH; [3a]: $[\alpha]_D^{20} = -90,2$ ($c = 0,32$, MeOH) für (–)-Methyl-jasmonat (**1**); [3c]: $[\alpha]_D^{20} = -89,9$ ($c = 1,2$, MeOH) für **1**). DC (Petrolether/AcOEt 5:1): R_f ca. 0,25. IR (Film): 3005 w , 2960 m , 2930 w , 2875 m , 1740 s (C=O, Ester und 5-Ringketon), 1440 m , 1340 m , 1195 m , 1165 m . $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 0,98 (t , $J = 7,4$, $\text{CH}_3(5')$); 1,48 (m , $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 1,88 (m , $J = 10,1$, 5,4, $\text{H-C}(2)$); 2,00–2,42 (m , $\text{H-C}(1)$, $\text{CH}_2(4)$, $\text{H}_A\text{-C}(5)$, $\text{H}_B\text{-C}(1')$, $\text{CH}_2(\alpha)$, $\text{CH}_2(4')$); 2,67–2,78 (m , $\text{H}_A\text{-C}(1')$); 3,69 (s , MeO); 5,14–5,23 (m , $J(\text{H-C}(2'),\text{H-C}(3')) = 10,7$, $\text{H-C}(2')$); 5,33–5,42 (m , $J(\text{H-C}(2'),\text{H-C}(3')) = 10,7$, $\text{H-C}(3')$). MS (30°): 225 (7, $M + \text{H}^+$), 224 (62, M^+), 206 (22, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 151 (64, $M^+ - \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$), 133 (18), 109 (20), 95 (59), 83 (100), 57 (42), 41 (19). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (224,30): C 69,61, H 8,99; gef.: C 69,70, H 9,01.

Natürliche Reihe. – [(1*S*,4*R*)-4-Acetoxy-cyclopent-2-enyl]-ethyl-carbonat (**12**). Eine Lsg. von 568 mg (4,0 mmol) **2** ($[\alpha]_D^{20} = +67,3$ ($c = 2,27$, in CHCl_3); e. e. ca. 98%) und 0,40 ml (4,8 mmol) Pyridin in 10 ml CH_2Cl_2 unter Ar wurde auf 0° abgekühlt. Man liess eine Lsg. von 0,47 ml (4,8 mmol) ClCOOEt in 5 ml CH_2Cl_2 zutropfen und rührte noch 2 h bei RT. Danach wusch man je 3mal mit je 10 ml 1*N* wässr. HCl, ges. wässr. Na_2CO_3 - und ges. wässr. NaCl-Lsg. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) wurde eingedampft und der Rückstand an 70 g Kieselgel mit Petrolether/ Et_2O 2:1 chromatographiert. Kugelrohrdestillation (120°/0,08 Torr) lieferte 785 mg (92%) **12**. DC (Petrolether/ Et_2O 2:1): R_f 0,35. $[\alpha]_D^{20} = -9,9$ ($c = 1,331$, CHCl_3). IR (Film): 3070 w (C=CH), 2985 m , 2940 w , 2910 w , 2870 w (CH), 1745 s (C=O), 1470 w , 1445 m , 1400 m , 1370 s , 1345 m , 1335 m , 1265 s , 1235 s , 1195 m , 1070 m , 1005 m , 950 m , 905 m , 790 m . $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1,31 (t , $J = 7,1$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 1,84 (dt' , $J_{\text{gem}} = 15,0$, $J_{\text{vic}} = 3,8$, $\text{H-C}(5)$); 2,05 (s , CH_3CO); 2,90 (dt' (5 Linien), $J_{\text{gem}} = 15,0$, $J_{\text{vic}} = 7,4$ $\text{H-C}(5)$); 4,20 (q , $J = 7,1$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 5,47 (m , $\text{H-C}(1)$ oder $\text{H-C}(4)$); 5,54 (m , $\text{H-C}(1)$ oder $\text{H-C}(4)$); 6,17 (m , $\text{H-C}(2)$, $\text{H-C}(3)$). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (214,18): C 56,07, H 6,58; gef.: C 56,14, H 7,74.

2-[(1*S*,4*R*)-4-Acetoxy-cyclopent-2-enyl]malonsäure-dimethylester (**13**). Unter Ar wurden 156 mg (5,2 mmol) NaH (80% Dispersion in Weissöl) 3mal mit je 5 ml trockenem Cyclohexan gewaschen, dann in 5 ml THF suspendiert, im Eisbad abgekühlt und langsam tropfenweise mit eine Lsg. von 686,9 mg (5,2 mmol) Dimethylmalonat in 10 ml THF versetzt. Darauf rührte man noch bis zur Beendigung der H_2 -Entwicklung (ca. 1 h) bei RT. weiter. In einem zweiten Gefäss löste man 560 mg (2,6 mmol) (**12**) und 72 mg (0,065 mmol) $[\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ unter Ar in 20 ml THF. Zu dieser Lsg. gab man auf einmal die Lsg. des Dimethyl-2-natriomalons und rührte noch 3 h bei RT. Dann verteilte man zwischen 30 ml Et_2O und 30 ml 1*N* wässr. HCl, extrahierte noch 1mal mit 20 ml Et_2O und wusch die vereinigten Et_2O -Extrakte je 1mal mit 30 ml 1*N* HCl und ges. wässr. NaCl-Lsg. Nach Trocknen (Na_2SO_4) und Eindampfen chromatographierte man an 100 g Kieselgel mit Et_2O /Petrolether 10:1. Kugelrohrdestillation (Badtemp. 120°/0,04 Torr) ergab 533 mg (80%) analysenreines **13**. $[\alpha]_D^{20} = +16,7$ ($c = 0,718$, CHCl_3). DC (Et_2O /Petrolether 10:1): R_f 0,58. IR (Film): 3050 w , 2990 w , 2940 s , 2830 w , 1735 s (C=O), 1430 m , 1355 m , 1230 m , 1010 m , 900 m , 700 m . $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): 1,55–1,62 (dt , $J = 15,0$, 4,5 $\text{H}_A\text{-C}(5)$); 2,03 (s , CH_3CO); 2,56–2,65 (dt' , $J = 7,0$ $\text{H}_B\text{-C}(5)$); 3,28–3,36 (m , $\text{H-C}(1)$); 3,36 (d , $J = 9,5$, $\text{H-C}(\alpha)$); 3,78 (s , 2 MeO); 5,62 (m , $\text{H-C}(4)$); 5,9 (m , $\text{H-C}(2)$ oder $\text{H-C}(3)$); 6,02 (m , $\text{H-C}(3)$ oder $\text{H-C}(2)$). MS (80°): 196 (28, $M^+ - \text{AcOH}$), 183 (18), 165 (14), 137 (15), 136 (67), 133 (88), 124 (36), 105 (34), 82 (98), 43 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ (256,25): C 56,24, H 6,29; gef.: C 56,08, H 6,15.

2-[(1*S*,4*R*)-4-Hydroxy-cyclopent-2-enyl]malonsäure-dimethylester (*ent*-**3**). Die Lsg. von 600 mg (2,34 mmol) **13** in 6 ml MeOH wurde mit 331 mg (2,4 mmol) K_2CO_3 versetzt und 2 h bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde auf 30 ml wässr. ges. NaH_2PO_4 -Lsg. gegossen und 3mal mit je 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten Et_2O -Extrakte wusch man 1mal mit 20 ml ges. wässr. NaCl-Lsg., trocknete (Na_2SO_4) und dampfte ein. Chromatographie an 50 g Kieselgel mit Petrolether/ Et_2O 1:10 und Kugelrohrdestillation (Badtemp. 115°/0,03 Torr) ergaben 450 mg (89,7%) *ent*-**3**. $[\alpha]_D^{20} = -21,8$ ($c = 1,732$, CHCl_3). IR, MS und $^1\text{H-NMR}$: mit denen von **3** übereinstimmend. Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (214,22): C 56,06, H 6,58; gef.: C 56,17, H 6,65.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) E. P. Demole, 'The Fragrance of Jasmine', in 'Fragrance Chemistry', Ed. E. T. Theimer, Academic Press, New York, 1982, S. 349-396; b) R. Nishida, T. E. Acree, *Chem. Eng. News* **1983**, 34.
- [2] Vollständige Übersicht (mit Ausnahme von [3c]) in *SYNFORM* **1983**, 1, 33; *ibid.* **1985**, 3, 125, Ed. G. Quinkert, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- [3] a) G. Quinkert, F. Adam, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 866; G. Quinkert, H. G. Schmalz, E. Dzierzynski, G. Dürner, J. W. Bats, *ibid.* **1986**, 98, 1023; b) G. H. Posner, E. Asirvatham, S. F. Ali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 542; G. H. Posner, J. P. Mallamo, M. Hulce, L. J. Frye, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4180; c) K. Weinges, H. Gethöffer, U. Huber-Patz, H. Rodewald, H. Irngartinger, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1987**, 361.
- [4] K. Laumen, M. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 5875; K. Laumen, E. H. Reimerdes, M. Schneider, H. Görisch, *ibid.* **1985**, 26, 407.
- [5] a) H. Tanaka, S. Torii, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 462; b) R. V. Stevens, N. Hrib, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 33, 4791.
- [6] a) Y. F. Wang, C. S. Chen, G. Girdaukus, C. J. Sih, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3695; b) D. R. Deardorff, A. J. Mathews, D. S. McMeekin, C. L. Craney, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1255; c) S. Miura, S. Kurozumi, T. Tanaka, M. Kobayashi, S. Matsubara, S. Ishimoto, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1983; d) T. Sugai, K. Mori, *Synthesis* **1988**, 19; e) F. Theil, S. Ballschuh, H. Schick, M. Haupt, B. Häfner, S. Schwarz, *ibid.* **1988**, 540; f) R. Noyori, M. Suzuki, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 854; g) S. Takano, K. Tanigawa, K. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 189; h) G. Jommi, F. Orsini, M. Sisti, L. Verotta, *Gazz. Chim. Ital.* **1988**, 118, 863.
- [7] a) B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *Compr. Organomet. Chem.* **1982**, 8, 799; b) J. Tsuji, 'Organic Synthesis with Palladium Compounds', Springer Verlag, Berlin, 1980.
- [8] W. Oppolzer, J. M. Gaudin, T. N. Birkinshaw, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4705.
- [9] D. R. Deardorff, R. G. Linde II, A. M. Martin, M. J. Schulman, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2759.
- [10] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 630; B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *ibid.* **1978**, 100, 3435.
- [11] a) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1961**, 641, 1; b) D. Felix, K. Gschwend-Steen, A. E. Wick, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1969**, 52, 1030; c) A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *ibid.* **1964**, 47, 2425.
- [12] W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T. Li, D. J. Faulkner, M. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 741.
- [13] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2868; R. E. Ireland, R. H. Mueller, *ibid.* **1972**, 94, 5897; R. E. Ireland, A. K. Willard, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 3975.
- [14] a) G. W. J. Fleet, M. J. Gough, T. K. M. Shing, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3661; b) Y. Tamaru, M. Mizutani, Y. Furukawa, S. Kawamura, Z. Yoshida, K. Yanagi, M. Minobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 1079.
- [15] a) G. J. M. VanDerKerk, J. G. Noltes, J. G. H. Suijten, *J. Appl. Chem.* **1937**, 7, 366; b) H. O. House, S. G. Boots, V. K. Jones, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2519.
- [16] a) E. Winterfeldt, *Synthesis* **1975**, 617; b) L. F. Tietze, T. Eicher, 'Reaktionen und Synthesen', Thieme, Stuttgart, 1981, S. 389.
- [17] H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Votrowsky, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1694.
- [18] J. Tsuji, I. Minami, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 140.