

72. Synthese von enantiomerenreinen ‘Grasshopper’-Ketonen und verwandten Verbindungen

von Andreas Baumeler, Walter Brade, Andreas Haag und Conrad Hans Eugster*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

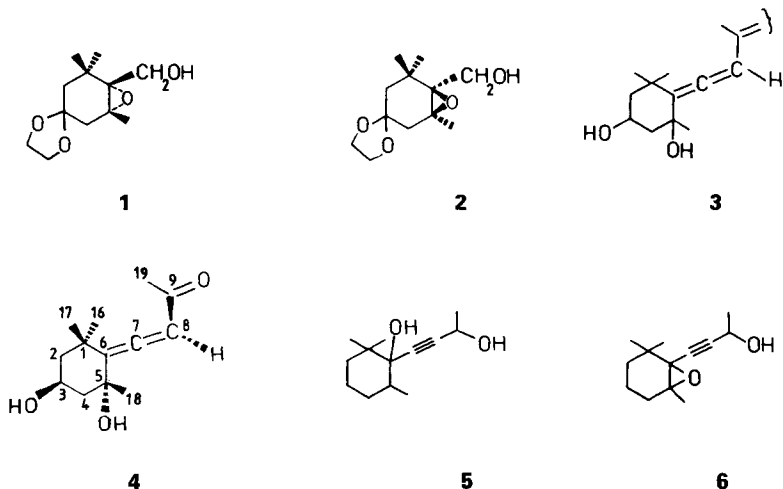
(14. III. 90)

Synthesis of Optically Pure Grasshopper Ketone and of Its Diastereoisomers and Related Compounds

Starting from our previously described synthon **1**, the synthesis of four enantiomerically pure grasshopper ketons (diastereoisomeric 4-(2',4'-dihydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexylidene)but-3-en-2-ones) and of their oxo derivatives was performed. Spectral and chiroptical data are presented.

1. Einleitung. – Unsere vor kurzem veröffentlichte Synthese der enantiomeren Synthone **1** und **2** [1] hat einen besonders einfachen und ergiebigen Zugang zu (+)-(*S*)-Didehydrovomifoliol, (+)-(6*S*,7*E*,9*E*)-Abszisisäure, (+)-(6*S*,7*E*,9*Z*)-Abszisisäure, (–)-(3*S*,7*E*,9*E*)-Xanthoxin, (–)-(3*R*,7*E*,9*E*)-Xanthoxin, von Violaxanthin und Violadion eröffnet [1]. Eine weitere Verwendung von **1** zur Synthese von Apoviolaxanthinen und Apoaxanthinen ist in [2] beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, dass **1** auch zur Synthese der Allen-Endgruppe **3** verwendet werden kann. Mit dem Ziel einer Totalsynthese von Neoxanthin haben wir zunächst die Synthese von ‘Grasshopper’-Keton (**4**)¹⁾ und seiner C(3)- und C(6)-Epimeren ausgearbeitet.



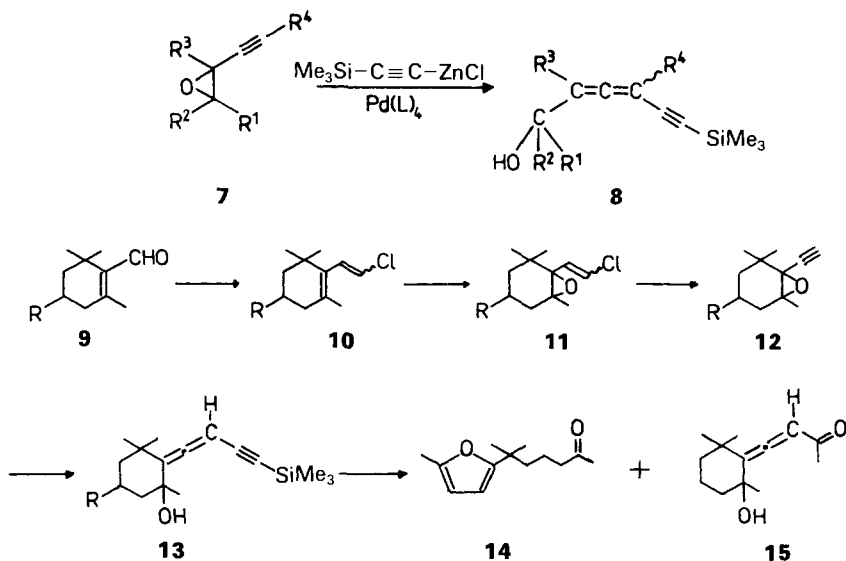
¹⁾ Teilweise vorgetragen von A. H. am 28.7.1987 am 8. Internationalen Symposium über Carotinoide, Boston, Mass., USA.

‘Grasshopper’-Keton ist eine seit langem bekannte Verbindung. Es wurde erstmals in Form seiner *O*-Acetyl-Verbindung als Produkt der oxidativen Spaltung von Carotinoiden mit Allen-Endgruppe aufgefunden²). Später wurde **4** im Abwehr-Sekret einer Heuschreckenart (*Romalea microptera*) entdeckt und nach dieser Quelle benannt [10]. Seine relative Struktur wurde von *Weedon* und Mitarbeitern bewiesen [11] (s. auch [12]) und die absolute Konfiguration durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse am 3-(4-Bromobenzoat) im Sinne von **4** geklärt [5] [11]. Diese bildet die Grundlage für die Struktur der Carotinoide mit allenischer Endgruppe.

In neuester Zeit ist ‘Grasshopper’-Keton frei und in Form seiner Glycoside mehrfach aus Pflanzen isoliert worden³). Das ist insofern nicht unerwartet, weil der Vorläufer Neoxanthin ein in Pflanzen ubiquitär vorkommendes Carotinoid ist und ferner, weil Carotinoide in Pflanzen leicht durch Oxidation (gefolgt von Reduktion) nach dem Schema $C_{40} \rightarrow C_{13} + C_{27}$ abgebaut werden⁴). Im Falle von Neoxanthin ist die C_{13} -Komponente das ‘Grasshopper’-Keton (**4**) und das C_{27} -Bruchstück Sinensixanthin [19] (Spaltung zwischen C(9) und C(10))⁵).

Die bisher publizierten Synthesen von **4** benutzen zur Einführung der Allen-Funktion die Hydrid-Reduktion an Propargylalkoholen vom Typus **5** oder **6** [20–22] oder die Oxidation eines β -Ionols mit $^1O_2/h\nu$ [23] [20]. In allen diesen Synthesen sind Racemate oder ein partielles Racemat [22] hergestellt worden.

Schema 1



²) Abbau von Fucoxanthin und Notierung der korrekten Konstitution s. [3]; spätere analoge Arbeiten s. [4–6]; Abbau von Peridinin [7] [8] und Mimulaxanthin [9].

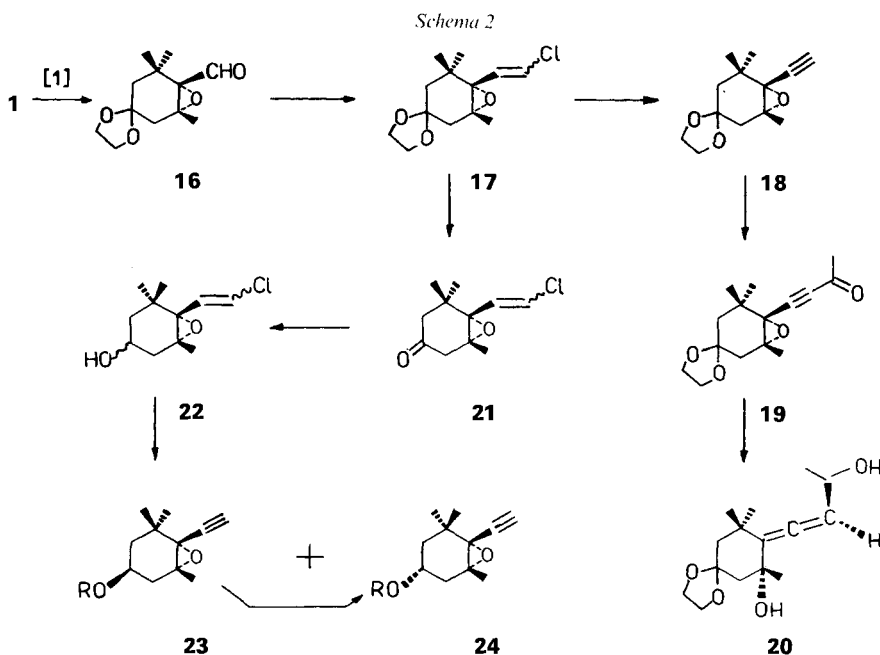
³) Aus Blättern von *Cissus rheifolia* [13]; aus oberirdischen Teilen von *Epidemium grandiflorum*, *E. diphyllum*, *Sonchus asper* [14]; aus Zimt (Rinde von *Cinnamomum cassia*) [15]; aus Blättern von *Citrus unshiu* [16]; aus Traubenmosten [17].

⁴) Dieser Spaltungstyp ist zuerst in *Escobedia* und Orangen aufgefunden worden. Später erwies er sich als weitverbreitet in Früchten und Blüten; vgl. z. B. [18] und darin zit. frühere Arbeiten.

⁵) Es ist wahrscheinlich, dass die Spaltung auch zwischen C(9') und C(10') eintritt.

2. Versuch einer Allen-Synthese via Pd(0)-katalysierte Alkin-Dimerisation⁶⁾ (s. *Schema 1*). – Nach *Kleijn et al.* [24] können Epoxalkine vom Typus **7** mit (Trimethylsilyl)ethinylzink-chlorid und Pd(0)-Komplexen zu Allenen **8** kondensiert werden. Wir haben diese Reaktionssequenz zunächst auf β -Cyclocitral (**9**, R = H) übertragen und dieses mit (Chloromethyl)triphenylphosphan [26] zu **10** (R = H) kondensiert, hierauf epoxydiert (\rightarrow **11**, R = H) und mit *t*-BuOK enthalogeniert (\rightarrow **12**, R = H). Dann erfolgte die Kondensation nach [24], wobei **13** (R = H) gefasst wurde, allerdings in ungenügender Ausbeute. Bei den Versuchen, **13** (R = H) zu entsilylieren und die Alkin-Bindung zu hydratisieren, entstanden zur Hauptsache das bekannte Furan **14** [27] [28] und nur in Spuren das gesuchte Allenyl-keton **15**. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche mit **9** (R = AcO, etc.) unternommen. Zudem ergab sich in der Zwischenzeit ein ergiebiger Zugang zu den Synthonen **1** und **2** [1].

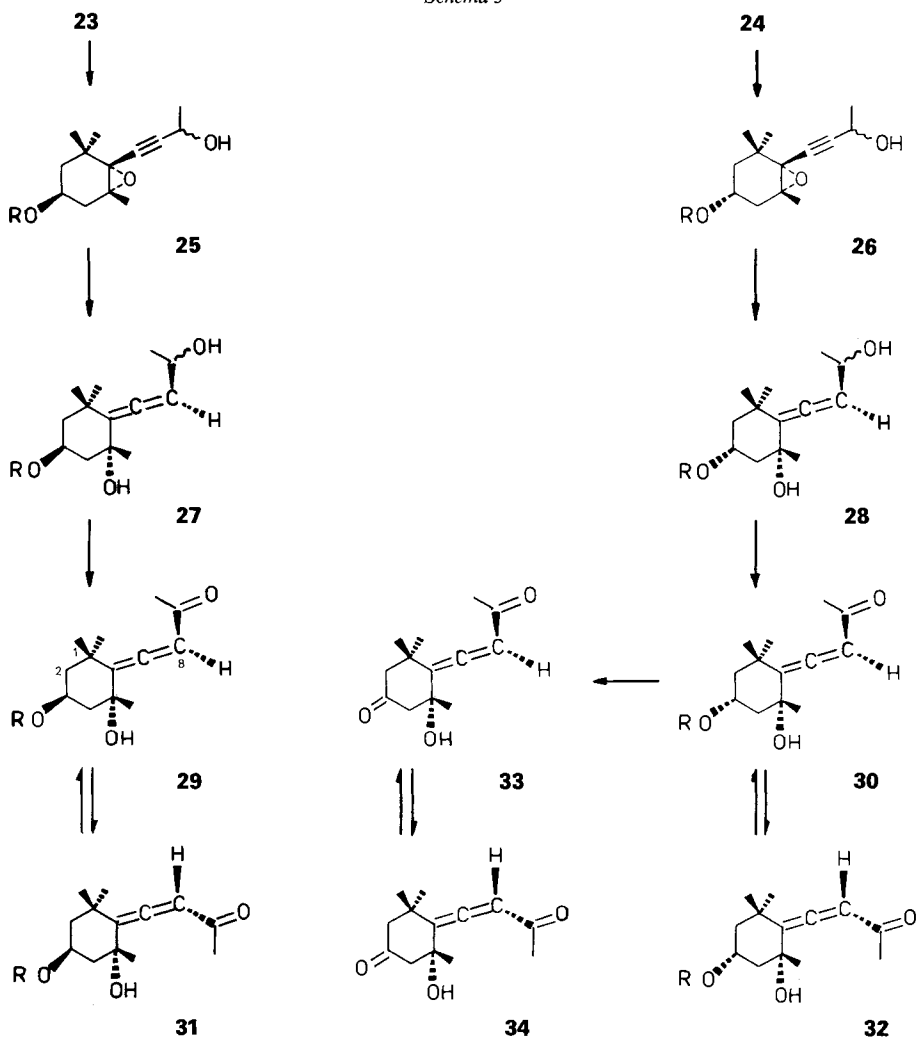
3. ‘Grasshopper’-Keton-Synthese aus dem Epoxid **1** (s. *Schema 2* und 3). – Die in *Kap. 2* beschriebene C₁-Verlängerung liess sich ohne Schwierigkeiten auf den enantiomerenreinen Aldehyd **16** übertragen (*Schema 2*). Die Chlorovinyl-Verbindung **17** entstand in Ausbeuten bis zu 90% (GC: Diastereoisomerengemisch mit überwiegendem (Z)-Anteil) neben Acetylen **18** (vgl. Befunde in [26]). Schnelle und leichte Dehydrohalogenierung von **17** zu **18** erfolgte mit *t*-BuOK/DMSO. Wurde das Li-Acetylid von **18** bei tiefer Temperatur mit Ac₂O kondensiert, entstand das Ethinyl-keton **19**. Seine Reduktion zur Allen-Verbindung **20** unter gleichzeitiger Öffnung des Epoxy-Ringes führten wir im Gegensatz zu früheren Anwendern dieser Reaktion [20–22] nicht mit LiAlH₄, sondern mit Diisobutylaluminium-hydrid (DIBAH) aus. Dies hat nicht nur den Vorteil einer viel



⁶⁾ Aus der Diplomarbeit von *W. Brade* [25].

rascheren und milderen Reaktion, sondern auch einer fast 100% Stereospezifität (s. die Diskussion in Kap. 5). Zwar liess sich **20** mit MnO_2 leicht zum konjugierten Keton oxidieren, doch erlaubte seine Labilität keine Öffnung der Dioxolan-Schutzgruppe. Folglich musste diese auf einer früheren Stufe entfernt werden. Dies liess sich am einfachsten am Vinyl-chlorid **17** mittels des früher beschriebenen Verfahrens mit Montmorillonit/ $MgSO_4$ /Toluol/ H_2O [1] durchführen. Das so gewonnene, sehr empfindliche Keton **21** wurde ohne weitere Reinigung mit DIBAH zum Diastereoisomerengemisch **22** (87% Ausbeute bzgl. **17**) reduziert. Zweckmässigerweise wurde auf dieser Stufe zu den Epimeren **23** und **24** ($R = H$; *ca.* 7:3) dehydrohalogeniert (93%). Die Trennung von **23/24** erfolgte ohne Schwierigkeiten durch Chromatographie. Beide Isomere kristallisierten leicht und liessen sich in hoher Reinheit gewinnen.

Schema 3



Die Strukturen **23** und **24** beruhen einerseits auf den Drehwerten sowie auf einem Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Daten mit analogen Verbindungen mit der Violaxanthin-Endgruppe: Alkohol **23** ($\text{R} = \text{H}$) hat ein $[\alpha]_D$ von -45 und **24** ($\text{R} = \text{H}$) von $+0,5$ (Verbindungen mit der Violaxanthin-Endgruppe zeigen stets negative und solche mit der 3-Epiviola-xanthin-Endgruppe schwach positive $[\alpha]_D$ -Werte [1]). Bei den $^1\text{H-NMR}$ -Werten bestehen gute Übereinstimmungen zwischen **23** und **38** aus [1] einerseits und **24** und **39** aus [1] andererseits, vor allem im Bereich der CH_2 -Protonen. Bei Bedarf lässt sich die Konfiguration an C(3) von **23** leicht mit einer *Mitsunobu*-Reaktion [29] umkehren (s. *Exper. Teil*). Stereoselektive Reduktionen an **21** wurden nicht ausprobiert, da wir beide Isomere verwendeten.

Die Kondensation der Li-Salze von **23** und **24** mit Acetaldehyd gab nur dann befriedigende Ausbeuten, wenn $\text{OH}-\text{C}(3)$ geschützt wurde. Unter den von uns geprüften Bedingungen bewährte sich die Et_3Si -Schutzgruppe am besten. Sie überstand auch die nachfolgende Reduktion von **25** zu **27** und die Oxidation zu **29**. In der (3*R*)-Reihe hingegen wurde in der Sequenz **24** ($\text{R} = \text{Et}_3\text{Si}$) \rightarrow **26** \rightarrow **28** \rightarrow **30** die Schutzgruppe schon während der Reduktion teilweise abgespalten, vermutlich unter Nachbargruppenbeteiligung von $\text{OH}-\text{C}(5)$. Milde Protolyse der Schutzgruppe in **29** ($\text{R} = \text{Et}_3\text{Si}$) mit Citronensäure/ H_2O /

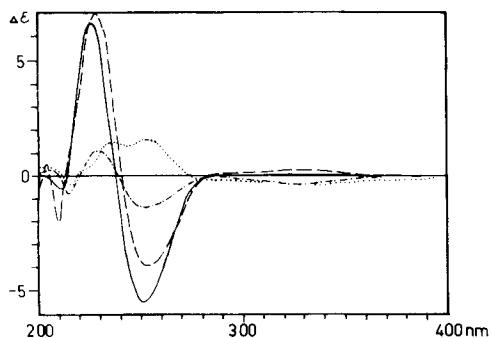


Fig. 1. CD-epimerer 'Grasshopper'-Ketone. In Dioxan bei 293°K . $\cdots\cdots$ **32** ($\text{R} = \text{Ac}$); $-\cdot-\cdot-$ **30** ($\text{R} = \text{Ac}$); $-----$ **31** ($\text{R} = \text{Ac}$); $—$ **29** ($\text{R} = \text{Ac}$).

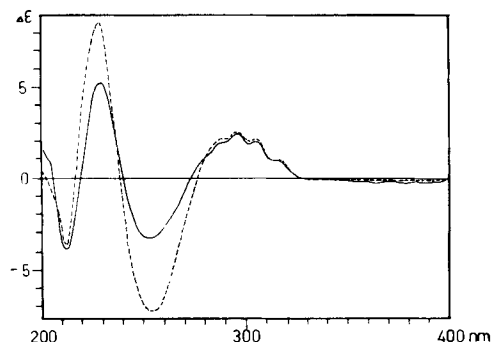


Fig. 2. CD C(6)-epimerer '3,0-Didehydro-grasshopper'-Ketone. In Dioxan bei 293°K . $-----$ **33**; $—$ **34**.

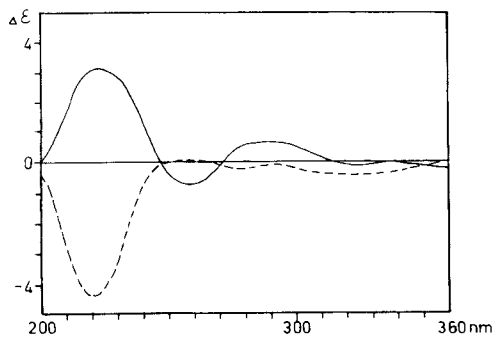


Fig. 3. Temperaturabhängiger CD des (3*R*)-konfigurierten **30** ($\text{R} = \text{Ac}$) in EPA ($\text{Et}_2\text{O}/\text{Isopentan}/\text{EtOH}$ 5:5:2). $—$ bei 293 K ; $-----$ bei 93 K .

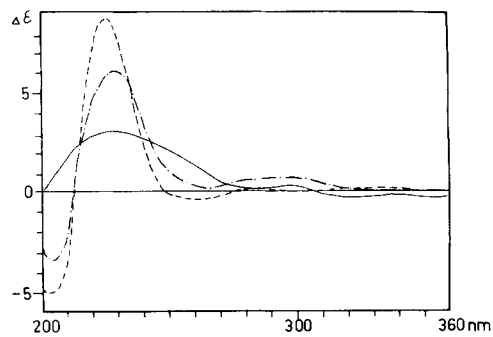


Fig. 4. Temperaturabhängiger CD des (3*R*)-konfigurierten **32** ($\text{R} = \text{Ac}$) in EPA. $—$ bei 293 K ; $-\cdot-\cdot-$ bei 173 K ; $-----$ bei 93 K .

Tabelle. Vergleich der 'Grasshopper'-Ketone 29–32 und 'Didehydrograsshopper'-Ketone 33 und 34

	R ^{a)}	29	30	31	32	33	34
Schmp.	H	131–132°	–	–	–	–	–
	Ac	–	145–146°	165–166°	79–80°	133–134°	135–136°
t _R [min] (GC)	Ac	10,91	10,72	10,41	9,79	4,62	4,22
[α] _D ²⁰ (EtOH)	H	–76,0	–	–	–	+27,0	+37,1
	Ac	–29,7	–39,9	–31,1	+4,85	–	–
UV (Hexan)	H	227,5 (12300), 279 (4380)	–	–	–	226,5 (10840), 279 (1765)	–
	Ac	226,5 (9640), 279 (1452)	225 (12240), 279 (1170)	225,5 (12360), 279 (1545)	225 (12060), 279 (1745)	–	–
IR (CHCl ₃)	Ac	3592, 3440, 1938, 1732, 1673	3584, 1938, 1732, 1676	3599, 3400, 1940, 1730, 1676	3585, 3430, 1940, 1731, 1674	3592, 3410, 1939, 1716, 1679	3597, 3400, 1941, 1717, 1679
¹ H-NMR (CDCl ₃)	H	1,148, 1,375, 1,419, 2,175, 4,36, 5,844	–	–	–	1,244, 1,334, 1,513, 2,215, 6,032	1,193, 1,373, 1,482, 2,300, 6,067
	Ac	1,149, 1,421, 1,424, 2,036, 2,179, 5,37, 5,860	1,268, 1,539, 2,071, 2,212, 5,13, 5,992	1,129, 1,406, 1,467, 2,039, 2,257, 5,372, 5,950	1,214, 1,326, 1,490, 2,083, 2,267, 5,16, 5,918	–	–
CD (Dioxan, RT.)	Ac	225 (+6,6), 250 (–5,4)	231 (+1,2), 251 (–1,5)	227 (+7,1), 253 (–4,1)	ca. 235 (+2,9)	229 (+7,8), 253 (–6,6)	230 (+5,0), 253 (–3,0)

^{a)} R von 29–32, vgl. Schema 3.

MeOH ergab das 'Grasshopper'-Keton **4** (= **29**, R = H) in sehr guter Ausbeute und frei von Isomeren.

Bei allen Operationen mit den Allenyl-Ketonen muss direktes Licht vermieden werden, denn diese Verbindungen isomerisieren sich sehr leicht. Nach Acetylierung von **29** (R = H) und **30** (R = H) zu ihren *O*-Acetyl-Derivaten wurden diese in Hexan-Lösung durch Bestrahlen mit einer Hg-Hochdrucklampe analog [23] isomerisiert. Dabei stellte sich schon nach wenigen min ein Isomerengleichgewicht von ca. 3:2 ein. Präp. HPLC-Trennung lieferte dann die reinen Stereoisomeren **29–32** (R = Ac). Damit sind erstmals die vier Diastereoisomeren mit gleicher Konfiguration an C(5) hergestellt worden. Ihre Eigenschaften sind in der *Tabelle* und in *Fig. 1, 3* und *4* zusammengestellt.

Bei der MnO₂-Oxidation von **28** entstand neben **30** stets auch ein gut kristallisiertes Nebenprodukt, dem aufgrund der Spektren und chiroptischen Daten Struktur **33** zukommt. Die positive Carbonyl-Bande im CD zeigt, dass die Verbindung eine Sesselkonformation mit axialer OH-Gruppe einnimmt. Sie dürfte sich aus **30** deshalb so leicht bilden, weil die Oxidation an C(3) wiederum durch die Nachbargruppenbeteiligung von OH–C(5) erleichtert ist. Auch **33** liess sich leicht photoisomerisieren. Aus dem Gleichgewichtsgemisch wurde das Isomere **34** durch Chromatographie abgetrennt und durch Kristallisation leicht rein erhalten. Die chiroptischen Eigenschaften (*Fig. 2*) zeigen, dass dieselbe Konformation wie bei **33** vorliegt.

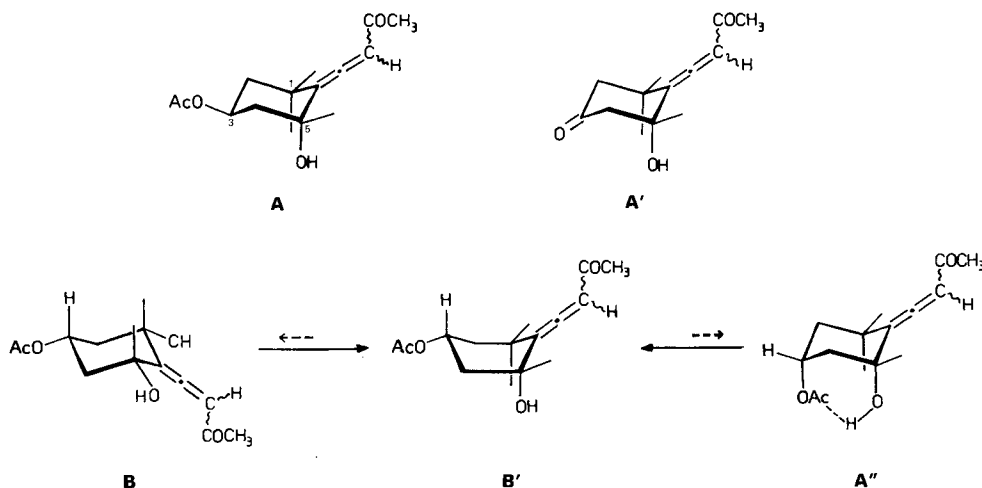
4. Eigenschaften der 'Grasshopper'-Ketone (s. *Tab.*). – Die Verbindungen **29–32** einerseits und **33, 34** andererseits weisen erstaunlich ähnliche Eigenschaften auf. So sind z. B. **29–32** anhand ihrer IR-Spektren kaum voneinander zu unterscheiden. Darin reflektiert sich ihr fast symmetrischer Bau, d. h. würde man OH–C(5) durch CH₃–C(5) ersetzen, wären diese Verbindungen C_s-symmetrisch. Der Vergleich unserer Daten von **4** (= **29**, R = H) mit Literaturdaten zeigt, dass bisher nur in ganz wenigen Fällen wirklich reines 'Grasshopper'-Keton (**29**, R = H) erhalten worden ist⁷⁾. Zur Überprüfung der Reinheit und zur Differenzierung der Diastereoisomeren eignet sich besonders die Gaschromatographie der *O*-Acetyl-Verbindungen.

Bei den ¹H-NMR-Spektren interessiert vor allem die Lage des jeweiligen Allen-Protons im Zusammenhang mit der Diskussion um die Biogenese der Allen-Endgruppe. In Übereinstimmung mit früheren Messungen von *Weedon et al.* [20] an drei racemischen Isomeren (inklusive optisch-aktives 'Grasshopper'-Keton aus Abbau) finden auch wir nur geringfügige Variationen in der Signal-Lage von H–C(8). Dies lässt in Übereinstimmung mit [30] den Schluss zu, dass die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Allen-Protonen kaum gesicherte Schlüsse auf die Konfiguration der Allen-Bindung erlauben.

Zur Differenzierung der einzelnen Isomeren müssen andere Signale herangezogen werden. Bei den (3*S*)-konfigurierten Verbindungen **29** und **31** liegt H–C(3) deutlich tiefer als bei den (3*R*)-Verbindungen **30** und **32** (R = Ac). Dabei zeigt H–C(3) immer eine grosse ³J-Kopplungskonstante von ca. 11 Hz, woraus auf axiale Stellung geschlossen werden darf. In der (3*R*)-Reihe liegen die axialen H–C(2) und H–C(4) ebenfalls bei tieferem Feld als in der (3*S*)-Reihe. Wir schliessen daraus, dass bei **29** und **31** in Lösung die Sessel-Konformation **A** dominiert (*Schema 4*). Sie liegt nach der Röntgenstrukturanalyse auch in Kristallen des *p*-Bromobenzoates des 'Grasshopper'-Ketons vor [11].

⁷⁾ Vergleich relevanter Daten, s. *Exper. Teil*.

Schema 4



Bestimmend für diese Konformation ist die äquatoriale Lage von $\text{AcO}-\text{C}(3)$ und die vermiedene Wechselwirkung zwischen $\text{CH}_3-\text{C}(1)$ und $\text{CH}_3-\text{C}(5)$. Analoges gilt für die 3-Oxoallenyl-ketone **33** und **34**, deren CD-Spektren einen starken, positiven Cotton-Effekt um 300 zeigen, welcher in Anwendung der Oktantenregel nur mit der Konformation A' in Einklang gebracht werden kann.

Bei den (3*R*)-konfigurierten Verbindungen **30** und **32** ($\text{R} = \text{Ac}$) käme auch die zu **A** analoge Konformation A'' in Frage, allerdings mit axialer $\text{AcO}-\text{C}(3)$, da diese durch eine intramolekulare H-Brücke mit $\text{OH}-\text{C}(5)$ stabilisiert sein könnte. Solche H-Brücken liessen sich im Nah-IR jedoch nicht nachweisen. Auch wird A'' durch die gemessene 3J für $\text{H}-\text{C}(3)$ ausgeschlossen. Gegen eine Sesselkonformation **B**, die übrigens durch Röntgenstrukturanalyse an einem Kristall einer analogen Verbindung nachgewiesen worden ist [31], sprechen vor allem die ungünstige CH_3/CH_3 -Wechselwirkung, die ausgeprägte Tieffeldverschiebung der axialen $\text{H}-\text{C}(2)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$ im Vergleich zu **29** und **31** und NOE-Experimente. Wir nehmen deshalb an, dass die Wannenform B' in Lösung der Verbindungen mit (3*R*)-Chiralität dominiert.

Die CD-Spektren der Verbindungen **29–34** ($\text{R} = \text{Ac}$; Fig. 1–4), zeigen zwei verschiedenartige Typen. Zum einen gehören 'Grasshopper-Keton' **29**, sein C(6)-Epimer **31** und die beiden Ketone **33** und **34**, zum anderen die (3*R*)-Epimeren **30** und **32**. Erstere zeigen einen starken Cotton-Effekt im kurzwelligen UV mit Couplet-Struktur und einem teilweise sehr schwachen, aber ausgedehnten Effekt im Bereich 290–370 nm. Der unerwartet geringe Einfluss der Chiralität von C(6) auf den CD spiegelt offenbar den quasisymmetrischen Charakter des Allenyl-Ketons (Fig. 1 und 2). Offensichtlich sind für die starken Cotton-Effekte von **29**, **31**, **33** und **34** nur die Konfiguration von $\text{OH}-\text{C}(5)$ und die Konformation des Cyclohexyliden-Ringes verantwortlich. Dieser Befund illustriert gleichzeitig und eindrücklich, wie heikel es ist, allein aus einer CD-Kurve eines durch oxidativen Abbau gewonnenen 'Grasshopper'-Ketons einen gesicherten Schluss auf die Chiralität der Allen-Bindung im Ausgangsmaterial zu ziehen, wenn nicht zusammen mit den chiroptischen Eigenschaften noch andere aussagekräftige Daten berücksichtigt werden. Die

Ketone **33** und **34** verhalten sich ähnlich wie **29** und **31**, zeigen jedoch wegen der Oxo-Gruppe im Cyclohexyliden-Ring einen relativ starken *Cotton*-Effekt mit Feinstruktur bei ca. 300 nm. Die deutlich geringere Elliptizität bei den (6*S*)-Verbindungen im Vergleich zu ihren (6*R*)-Epimeren bleibt unerklärt.

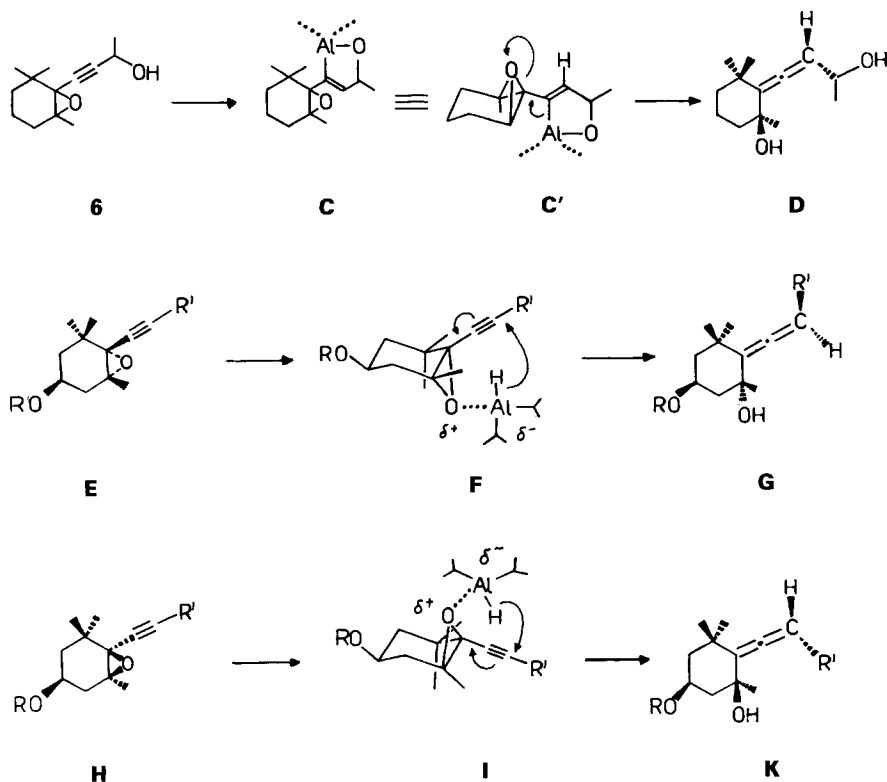
Ganz anders sind die *Cotton*-Kurven der (3*R*)-Epimeren **30** und **32**: nicht nur sind ihre Elliptizitäten wesentlich geringer; sie besitzen teilweise auch andere Vorzeichen. Den starken Einfluss, den hier die Mess Temperatur auf die Form der *Cotton*-Effekte ausübt, zeigen die Kurven in *Fig. 3* und *4*. Beim Kühlen einer Lösung von **32** nähert sich die Kurve derjenigen von 'Grasshopper'-Keton **29**. Ganz anders wiederum **30**: hier verstärkt sich die Bande im kurzwelligen und kehrt ihr Vorzeichen um. In beiden Fällen wird der Couplet-Charakter von **29** nicht erreicht. Wir interpretieren diese Veränderungen, die signifikanterweise im Fall von **29** nicht beobachtet werden, mit einer temperaturabhängigen Lage der jeweiligen Konformationsgleichgewichte (s. *Schema 4*): im Fall der (3*R*, 5*R*, 6*R*)-Verbindung **30** nähert sich Konformation **B'** der zu **A** analogen **A''**, d. h. die intramolekulare H-Brücke kommt wegen der eingeschränkten Rotation von AcO–C(3) zum Zug und der CD wird ähnlich dem von **29**, etc. Um das unterschiedliche Verhalten von (3*R*, 5*R*, 6*S*)-'Grasshopper'-Keton **32** zu deuten, muss der Konfigurationsunterschied von C(6) berücksichtigt werden. Er bringt eine Verkürzung des Abstandes von OH–C(5) und C(9)=O und erlaubt damit möglicherweise die Ausbildung einer (langen) H-Brücke zur Seitenkette. In diesem Fall verschiebt sich das Konformationsgleichgewicht in Richtung **B**, eine Konformation, von der wir einen mehr oder weniger enantiomeren *Cotton*-Effekt zu **A** erwarten.

'Grasshopper'-Keton **29** (R = Ac) ist eine ziemlich empfindliche Verbindung. Das betrifft einmal die lichtinduzierte Inversion der Allen-Bindung, aber auch chemische Reagentien. Bei einem Versuch, **29** (R = Ac) mit $\text{KHCO}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ nach *Reichstein* [32] zu verseifen, erfolgte bereits teilweiser Abbau. Mit 1*N* NaOH/MeOH war **29** (R = Ac) schon nach 30 min bei RT. praktisch zerstört. Auch die versuchte reduktive Abspaltung des Acyl-Restes mit DIBAH mit nachfolgender MnO_2 -Reduktion ergab kein reines **29** (R = H). Wir führen dies auf die hohe Elektrophilie von C(7) des Allenyl-Ketones zurück. Diese machte sich auch bei der Abspaltung von Schutzgruppen bemerkbar: der zum Aufbau ausgezeichnet geeignete (*t*-Bu) Me_2Si -Ether **29** (R = (*t*-Bu) Me_2Si) gab unter verschiedensten Spaltbedingungen stets nur geringe Ausbeuten an **29** (R = H).

In diesem Zusammenhang sind auch die Resultate von *Wittig-Horner*-Reaktionen an **29** (R = (*t*-Bu) Me_2Si) zu erwähnen: mit (Dimethoxyphosphoryl)essigsäure-methylester/Base herrschte 1,4-Addition an C(7) vor, mit (Dimethoxyphosphoryl)acetonitril erfolgte zwar 1,2-Addition an C(8), jedoch unter teilweiser Konfigurationsumkehr an C(6).

5. Zum Verlauf der Reduktion von Ethinyloxiranen mit komplexen Hydrid-Donatoren (s. *Schema 5*). – Die Reduktion von Propargylalkoholen vom Typ **5** und Propargyloxiranen vom Typ **6** zu Allenen geht auf eine von *Whiting, Jones et al.* gefundene Reduktion von Propargylalkoholen zu Allylalkoholen mittels LiAlH_4 zurück [33]. Für die Reduktion von Ethinyloxiranen **6** zu Allenylalkoholen haben *Hlubucek et al.* [20] das Auftreten einer Organoaluminium-Verbindung **C** als Zwischenprodukt postuliert. Zur Deutung der in einem Vortragsbericht erwähnten unterschiedlichen stereoisomeren Allenen, welche bei der Reduktion von stereoisomeren Ethinyloxiranen gefunden wurden [34], diskutieren *Ito et al.* [31] unter anderem auch die Möglichkeit einer *cis*- oder *trans*-Addition des

Schema 5



Reduktionsmittels an die Dreifachbindung. Diese soll dann durch eine *trans*-Elimination an **C'** in den jeweiligen Allylalkohol **D** zerfallen.

Nach unserer Meinung treffen diese Interpretationen nicht zu. Die bisher beobachteten Selektivitäten lassen sich zwangslos deuten, wenn man annimmt, dass das Oxiran-O-Atom der entscheidende Koordinationspartner ist⁸⁾ und dass die Konfiguration des Oxirans für die gefundene Konfiguration des Allens verantwortlich ist. So entsteht aus **E** der Komplex **F**, welcher in einer konzertierten Reaktion das Epoxid öffnet und ein Hydrid-Ion auf die Acetylen-Bindung überträgt, sodass im Produkt **G** die OH-Gruppe und das Allen-H-Atom *syn*-Stellung einnehmen. Dasselbe gilt für **H**, das über den Komplex **I** in das Produkt **K** umgewandelt wird.

Wir danken folgenden Institutionen und Personen für die Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit: dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung, Fr. Jacqueline Farner und Herrn Urs Marti für die experimentelle Mitarbeit in einem frühen Stadium, Herrn Peter Uebelhart für CD-Messungen, Herrn Markus Vöhler für NMR-Spektren, Entkopplungs- und NOE-Experimente und den analytischen Abteilungen unseres Hauses für IR- und Massenspektren und Verbrennungsanalysen.

⁸⁾ Ergebnisse von Gmünder an einem verwandten System [35], über die in dieser Zeitschrift berichtet werden soll.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Es gelten die in früheren Arbeiten angegebenen Techniken, s. z. B. [2]. Alle Operationen, ausgenommen die Aufarbeitungen, wurden unter Inert-Gas ausgeführt. NMR-Daten beziehen sich stets auf die in 4 angegebene Carotinoid-Numerierung.

2. *1-Chloro-2-(2',6',6'-trimethylcyclohex-1'-enyl)ethen (10, R = H).* Die Suspension von 13,2 g (38 mmol) (Chloromethyl)triphenylphosphonium-chlorid (*purum*; *Fluka*) in 60 ml abs. THF wurde unter N₂ auf -77° gekühlt und darauf unter Rühren tropfenweise mit 24 ml (38,4 mmol) 1,6M BuLi in Hexan versetzt (→ rotviolett). Nach 10 min wurden 5,73 g (37,6 mmol) β-Cyclocitral (**9**, R = H) in 40 ml Et₂O zugegeben. Nach Entfernen des Kühlbads und 4 h Rühren wurden 15 ml H₂O zugegeben. Das org. Lsgm. wurde abgezogen und die wässr. Phase mit 200 ml Petrolether (40–60°) extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Destillation ergab 3,32 g (47%) **10** (R = H), (*E/Z*) = 27:73 (GC). Sdp. 94–104°/20 Torr (Kugelrohr), $n_D^{22} = 1,5011$. UV (EtOH): 233 (3,67). IR (CCl₄): 2960s, 2930s, 2870s, 2830w, 1605w, 1460m, 1360m, 935m, 810w. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz; (*E*)-Isomer): 0,99 (s, 2CH₃-C(1)); 1,68 (s, CH₃-C(5)); 5,88, 6,36 (*AB*, ³J = 13,6). ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz; (*E*)-Isomer): 19,1 (*t*); 21,4 (*q*); 28,5 (*q*); 32,6 (*t*); 34,0 (*s*); 39,1 (*t*); 119,6 (*d*); 129,6 (*s*); 131,4 (*s*); 134,8 (*s*). MS: 182 (22, M⁺), 169 (100, [M - CH₃]⁺). Anal. ber. für C₁₁H₁₇Cl (184,71): C 71,53 H 9,28; gef.: 71,73, H 9,52.

3. *1-Chloro-2-(1',2'-epoxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyl)ethen (11, R = H).* Die Suspension von 3,34 g (17,4 mmol) 3-Chloroperbenzoesäure in 35 ml CH₂Cl₂ wurde auf 0° gekühlt und unter Rühren und tropfenweise mit 3,22 g **10** (R = H) versetzt. Nach 21 h wurde filtriert, das Filtrat mit Na₂CO₃-Lsg. säurefrei gewaschen, getrocknet und eingedampft: 99% gelbliches **11** (R = H). $n_D^{22} = 1,4775$. IR (CCl₄): 3080w, 2970–2910s, 2870s, 1675w, 1620m, 1460m, 1380m, 1360m, 1040m, 935s ((*E*)-**11**), 680m ((*Z*)-**11**). ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz; (*E/Z*)-Gemisch 4:1): (*E*)-**11**: 0,95, 1,02, 1,45 (3 s, CH₃); 6,10, 6,15 (*AB*, ³J = 13,2, H-C(1), H-C(2)); (*Z*)-**11**: 5,90, 6,23 (*AB*, ³J = 7,8). ¹³C-NMR (CDCl₃, 25,2 MHz): 16,9 (*t*); 20,7 (*q*); 25,2 (*q*); 25,6 (*q*); 29,9 (*t*); 34,2 (*s*); 35,6 (*t*); 65,2 (*s*); 68,0 (*s*); 121,4 (*d*); 129,6 (*s*). EI-MS: 200 (2, M⁺), 165 (7), 159 (8), 131 (9), 127 (51), 107 (100), 105 (10), 95 (13), 93 (13). Anal. ber. für C₁₁H₁₇ClO (200,71): C 65,83, H 8,54; gef.: C 66,68, H 8,88.

4. *1-Ethynyl-2,6,6-trimethyl-1,2-epoxycyclohexan (12, R = H).* Zur Lsg. von 119 mg **11** (R = H) in 3 ml trockenem, frisch destilliertem DMSO wurde unter N₂ und Rühren bei 0° eine Lsg. von 210 mg *t*-BuOK (prakt.; 98%) in 5 ml DMSO in einem Guss gegeben (→ braun). Nach 40 min wurde mit Petrolether (30–60°) extrahiert, gründlich mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Das bräunliche Öl wurde mit CH₂Cl₂/Hexan 1:1 durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert: 39 mg (40%) **12** (R = H). Leicht gelbe Flüssigkeit. Sdp. (Kugelrohr), 77–80°/20 Torr. $n_D^{22} = 1,4665$.

IR (CCl₄): 3315s, 2965s, 2945–2935s (br.), 2875m, 1465m (br.), 1385m, 1365m, 1260w, 1150w, 1100m (br.), 1065m, 1050w, 975w, 900s, 870w. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,12, 1,15, 2,35 (3 s, CH₃); 2,35 (s, CH≡C). ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 MHz): 16,7 (*t*); 22,7 (*q*); 25,5 (*q*); 26,1 (*q*); 29,1 (*t*); 33,3 (*s*); 34,1 (*t*); 64,0 (*s*); 64,7 (*s*); 73,4 (*d*); 81,4 (*s*). EI-MS: 164 (6, M⁺), 149 (12), 133 (24), 131 (10), 121 (19), 107 (16), 106 (15), 105 (36). Anal. ber. für C₁₁H₁₆O (164,25): C 80,44, H 9,82; gef.: C 80,20, H 9,77.

In einem 30fach vergrößerten Ansatz und bei einer Reaktionszeit von 17 min wurde **12** in 60% Ausbeute erhalten.

5. *1,3,3-Trimethyl-2-[4-(trimethylsilyl)but-1-en-3-in-1-yliden]cyclohexanol (13, R = H).* Die Lsg. vom 295 μl (Trimethylsilyl)acetylen in 9 ml abs. THF wurde unter N₂ auf -60° gekühlt und hierauf unter Rühren mit 2,1 mmol BuLi in Hexan deprotoniert. Nach 10 min wurden 2,1 mmol ZnCl₂ in abs. THF zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei -60° gerührt, die entstandene klare Lsg. auf -30° erwärmt und dann mit 0,02M Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (0,042 mmol) in abs. THF versetzt. Nach Zugabe von 318 mg **12** (R = H) in 3 ml abs. THF wurde das Gemisch auf RT. kommen gelassen und nach 23 h mit ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. versetzt. Die Hauptmenge THF wurde im Teilvakuum entfernt und die wässr. Phase mit Petrolether (30–60°) extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde der Extrakt rückstand (409 mg) an einer Kieselgelsäule mit CH₂ClCH₂Cl/Hexan in **13** (und ein höheres Homolog) und Edukt **12** getrennt. Destillation (Sdp. 140–158°/20 Torr, Kugelrohr) ergab 118 mg **13** (R = H) als zwei Diastereoisomere im Verhältnis 87:13 (GC). Farbloses Öl. $n_D^{22} = 1,5128$. In einzelnen Ansätzen wurde nur ein Isomeres gefunden. *Daten des Hauptdiastereoisomers:* UV (EtOH): 221 (4,13), 232 (4,25), 238 (4,24). IR (CCl₄): 3600m, 2960s, 2930s, 2870m, 2145m, 1940m, 1680w, 1450m, 1390m, 1310m, 1250s. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 0,18, 1,10, 1,25, 1,38 (4 s, CH₃); 5,46 (s, H-C(8)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 MHz): 78,5 (*d*, C(8)); 94,2 (*s*, C(10)); 98,6 (*s*, C(9)); 118,5 (*s*, C(6)); 209,0 (*s*, C(7)). EI-MS: 262 (2, M⁺), 247 (8), 173 (5), 163 (7), 151 (6), 117 (7), 109 (11), 83 (5), 75 (33), 74 (8), 73 (100).

Daten des Nebendiastereoisomers: ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 0,19, 1,06, 1,31, 1,35 (4 s, CH₃); 5,50 (s, H-C(8)). Anal. ber. für C₁₃H₂₆OSi (262,47): C 73,22, H 9,98; gef.: C 73,50, H 10,17.

6. *4-(2'-Hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyliden)but-3-en-2-on (15)*. Eine Lsg. von 2,4 mg HgO in 2 ml THF wurde mit 3 μ l H₂SO₄ und 60 μ l H₂O versetzt. Dann wurden unter N₂ bei 60° 28,4 mg **13** (R = H) zugegeben. Nach 6 h Röhren bei 40° wurde mit NaHCO₃, H₂O und Et₂O aufgearbeitet. Die Trennung der Produkte wurde mit CH₂ClCH₂Cl an einer Kieselgelsäule durchgeführt. **15**: im GC 2 Isomere. UV (EtOH): 231, 286. IR (CCl₄): 1940s, 1682s. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,12, 1,31, 1,40 (3 s, CH₃); 2,18 (s, CH₃-C(9)); 5,83 (s, H-C(8)); anderes Isomer: 1,09, 1,35, 1,37 (3 s, CH₃); 2,24 (s, CH₃-C(9)); 5,88 (s, H-C(8)). EI-MS: 208 (5, M⁺).

7. *6-Methyl-6-(5'-methyl-2'-furyl)heptan-2-on (14)*. Aus der gelblichen, unpolaren Fraktion der Kieselgelsäulenchromatographie. Sdp. 94–105°/20 Torr (Kugelrohr). GC: einheitlich UV (EtOH): 218,5 (3,91), 268 (2,34). IR (CCl₄): 3105w, 2965s, 2920s, 2870m, 1720s, 1615w, 1560m, 1455m, 1385m, 1365s, 1220s, 1160m, 1120m, 1020s, 935m. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,21, 2,07, 2,23 (3 s, CH₃); 5,81 (s, H-C(3')), H-C(4'). ¹³C-NMR (CDCl₃, 20 MHz): 13,4 (q); 19,3 (t); 26,8 (q); 29,5 (q); 35,5 (s); 41,4 (t); 44,1 (t); 103,9 (d); 105,5 (d); 149,9 (s); 160,7 (s); 208,8 (s). EI-MS: 208 (6, M⁺). Anal. ber. für C₁₃H₂₀O₂ (208,30): C 74,96, H 9,68; gef.: C 74,88, H 9,50.

8. *(1'S,2'R,1E)-1-Chloro-2-[1',2'-epoxy-4',4'-(ethylenedioxy)-2',6',6'-trimethylcyclohexyl]ethen (17)*. Eine Suspension von 10,5 fein gepulvertem und i. HV. bei 50° getrocknetem (Chloromethyl)triphenylphosphoniumchlorid in 50 ml THF wurde auf –80° gekühlt und dann tropfenweise und unter Röhren mit 18 ml 1,6M BuLi in Hexan versetzt. Nach 30 min Röhren liess man auf –20° kommen. Darauf wurde die Lsg. von 4,8 **16** [1] in 20 ml THF langsam zugetropft (dunkelrot → beige; DC-Kontrolle). Nach ca. 3 h wurde mit 100 ml ges., wässr. NH₄Cl-Lsg. verdünnt und das THF i. V. abdestilliert. Extraktion der wässr. Phase mit Et₂O, Waschen mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. Trocknen (MgSO₄), Eindampfen i. V., Chromatographie an 65 g Kieselgel mit Et₂O/Hexan 1:1 ergaben 4,88 g (89%) **17**. Blassgelbes Öl. Sdp. 120°/0,04 Torr (Kugelrohr). $[\alpha]_D^{25} = -37,9$ bis $-42,4$ (EtOH), je nach Ansatz. GC: (Z/E)-Gemisch wechselnder Zusammensetzung, Hauptkomponente meist das (Z)-Isomere. IR (CHCl₃; chromatographisch angereichertes (Z)-**17**): 2993, 2958, 2921, 2876, 1629, 1467, 1448, 1379, 1370 (Doppelbande), 1333, 1117vs, 1088vs (Doppelbande), 1016, 980vs, 945 (br.), 909vs. ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): 1,03, 1,20, 1,30 (3 s, CH₃); 3,9 (m, OCH₂CH₂-O); 5,90, 6,28 (AB, ³J = 7,9, H-C(1), H-C(2) (Z)). MS: 259, 260, 261 (34,3, 5,6, 11,9); 201, 202, 203 (100, 11, 40).

9. *(1'R,2'R)-[1',2'-Epoxy-4',4'-(ethylenedioxy)-2',6',6'-trimethylcyclohexyl]ethin (18)*. Zur Lsg. von 253 mg **17** in 25 ml DMSO wurden 220 mg *t*-BuOK gegeben. Nach 10 min Röhren wurde mit 100 ml ges. wässr. NH₄Cl-Lsg. versetzt und die Mischung mit 2 Portionen Et₂O ausgezogen. Nach Waschen mit NH₄Cl-Lsg., ges. NaCl-Lsg., Trocknen (MgSO₄) und Eindampfen wurden 205 mg **18** als farbloses Öl erhalten. Reinigung durch Kugelrohrdestillation oder Chromatographie (Kieselgel, CH₂Cl₂/Hexan 1:1). $[\alpha]_D^{25} = -5$. UV (Et₂O): 218, 253 (qual.). IR (CDCl₃): 3300vs, 2240vw. IR (Film): 3270vs, 2105vw. IR (CHCl₃): 3300vs, 2100vw. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 1,170, 1,298, 1,504 (3 s, CH₃); 1,368 (dd, ²J = 13,9, ⁴J = 2,1, H_{eq}-C(2)); 1,594 (d, ²J = 13,9, H_{ax}-C(2)); 2,029 (dd, ²J = 15,6, ⁴J = 2,0, H_{eq}-C(4)); 2,222 (d, ²J = 15,7, H_{ax}-C(4)); 2,39 (s, H-C(8)); 3,9 (m, OCH₂CH₂O). MS: 223 (34, [M+1]⁺), 165 (100).

10. *(1'R,2'R)-4-[1',2'-Epoxy-4',4'-(ethylenedioxy)-2',6',6'-trimethylcyclohexyl]but-3-in-2-on (19)*. Die Li-Verbindung von **18**, hergestellt aus 250 mg **18** in 15 ml Et₂O und 1,2 ml *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamin (TMEDA) mit 0,85 ml 1,6M BuLi in Hexan bei –78°, wurde tropfenweise zu 0,2 ml Ac₂O in 15 ml THF bei –78° gegeben. Dann liess man auf RT. kommen. Versetzen mit wässr. NaHCO₃-Lsg., Eindampfen, Extraktion mit Et₂O und übliche Isolierung ergaben 253 mg Rohprodukt. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Et₂O 3:2. Ausbeute 60% (neben **18**). UV (Et₂O, qual.): 229. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,13, 1,27, 1,46 (3 s, CH₃(16), CH₃(17), CH₃(18)); 2,33 (s, CH₃(19)); 3,9 (m, OCH₂CH₂O).

11. *(1'R,2'R,2RS)-4-[2'-Hydroxy-4',4'-(ethylenedioxy)-2',6',6'-trimethylcyclohexyliden]but-3-en-2-ol (20)*. Die Lsg. von 250 mg **19** in 15 ml Et₂O wurde bei –25° mit 5 ml 1M DIBAH in Hexan versetzt und nach 75 min Röhren auf RT. kommen lassen. Dann wurde auf *Seignette*-Salzlsg. gegossen, die Suspension über *Celite* filtriert, das Filtrat mit Et₂O erschöpfend extrahiert und das Extrakt wie üblich aufgearbeitet. Chromatographie an Kieselgel mit Et₂O gab ein farbloses Öl. $[\alpha]_D^{25} = -37,4$ (CHCl₃). IR (CHCl₃): 3602m, 3505m (br.), 3003s, 2975s, 2933s, 2887m-s, 1958m. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 1,11 (d, J = 2, CH₃-C(1)); 1,29 (d, J = 6, CH₃(19)); 1,35 (s, CH₃-C(1), CH₃(18)); 1,59, 1,89 (AB, J_{AB} = 14, CH₂(4)); 1,18, 2,02 (AB, zusätzlich ⁴J, J_{AB} = 14, ⁴J = 2,4, CH₂(2)); 2,17 (s, OH); 4,05 (m, OCH₂CH₂O); 4,34 (dq, ³J = 6, H-C(9)); 5,45 (d, ³J = 6, H-C(8)). Anal. ber. für C₁₅H₂₄O₄ (268,34): C 67,13, H 9,02; gef.: C 67,03, H 9,21.

12. *(1S,3R,4R)-3,4-Epoxy-4-ethinyl-3,5,5-trimethylcyclohexanol (23, R = H) und (1R,3R,4S)-3,4-Epoxy-4-ethinyl-3,5,5-trimethylcyclohexanol (24, R = H) und Derivate*. Die Lsg. von 4,5 g **17** in 150 ml Toluol wurde unter starkem Schütteln nacheinander mit 21,7 g MgSO₄ (H₂O-frei), 2,25 ml H₂O und 32,7 g Montmorillonit (Katalysa-

tor *K10*, *Fluka*) versetzt. Nach 2,5 min sehr intensivem Schütteln wurde abgesaugt und der Filterkuchen reichlich mit AcOEt nachgewaschen. Das Filtrat dampfte man schonend und sofort ein, gab zum Rückstand 100 ml Et₂O, kühlte diese Lsg. von **21** unter N₂ auf –78° und reduzierte durch Zutropfen von 15 ml 4,5m DIBAH in Hexan. Hierauf liess man innert 1 h auf RT. kommen und zersetzte überschüssiges DIBAH vorsichtig mit 70% MeOH/H₂O. Nach längerem Rühren wurde *Celite* zugesetzt, nochmals 30 min gerührt, abgenutscht und der Filterkuchen mit Et₂O gründlich ausgewaschen. Nach üblicher Aufarbeitung des Filtrates erhielten wir 3,28 (87%) Gemisch **22**. Hellgelbes, zähes Öl. $[\alpha]_D^{25} = -75,8$ (EtOH). IR (CHCl₃): 3608, 1626.

Das Gemisch **22** wurde ohne Verzug enthalogeniert: die Lsg. von 1,39 g **22** in 60 ml DMSO wurde wie in *Exper. 4* mit 2,2 g *t*-BuOK dehydrohalogeniert und aufgearbeitet: 93% **23/24**. Die Trennung erfolgte an genügend grossen *Lobar*-Säulen (3,5 × 35 cm, ca. 340 ml pro 2 g **23/24**; Hexan/Et₂O 1:1 +1% MeOH; **23** wurde vor **24** eluiert). Bei gut gelungenen Trennungen war die Mischfraktion meist klein (Verfolgung der Trennung mit GC (*SE* 52, 0,25 mm × 25 m, 110°): *t*_R(**23**) 4,58 min, *t*_R(**24**) 4,21 min). Mischfraktionen wurden zusammen mit dem folgenden Ansatz eingesetzt und so vollständig getrennt. Die reinen Fraktionen kristallisierten nach dem Eindampfen sofort.

Daten von 24 (R = H): farblose Kristalle. Schmp. 96,5–98°. $[\alpha]_D^{25} = +0,45$ (CHCl₃). UV (Et₂O): 210 (qual.). CD (Et₂O, RT.): 2,09 (–0,8). IR (CHCl₃): 3608m, 3465w (br.), 3307s, 3006s, 2966s, 2935s, 2873m, 2115vw. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,205, 1,211 (2 s, CH₃–C(1)); 1,507 (s, CH₃(18)); 1,385 (ddd, ²J = 12,5, ³J = 4,0, ⁴J = 1,5, H_{eq}–C(2)); 1,485 (dd, ³J = 12,5, ³J = 11,0, H_{ax}–C(2)); 1,55 (OH); 1,823 (dd, ²J = 14,5, ³J = 8,5, H_{ax}–C(4)); 2,206 (ddd, ²J = 14,5, ³J = 6,5, ⁴J = 1,5 H_{eq}–C(4)); 2,384 (s, H–C(8)); 3,85 (m, H–C(3)). MS: 181 (13, [M+1]⁺), 164 (11), 163 (100), 123 (18).

Daten von 23 (R = H): farblose Kristalle. Schmp. 74–76°. $[\alpha]_D^{25} = -44,9$ (CHCl₃). UV (Et₂O): 210 (680), 251 (380). CD (Et₂O, RT.): 209 (–1,2), 249 (–0,2). IR (CHCl₃): 3612m, 3307s, 3008s, 2967s, 2931s, 2105vw. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,133, 1,283 (2 s, CH₃–C(1)); 1,528 (s, CH₃(18)); 1,239 (dd, ²J = 13,0, ³J = 10,5, H_{ax}–C(2)); 1,55 (OH); 1,607 (ddd, ²J = 13,0, ³J = 13,5, ⁴J = 2,0, H_{eq}–C(2)); 1,651 (dd, ²J = 14,5, ³J = 8,5, H_{ax}–C(2)); 2,361 (ddd, ²J = 14,5, ³J = 5,0, ⁴J = 2,0, H_{eq}–C(2)); 2,408 (s, H–C(8)); 3,83 (m, H–C(3)). MS: 181 (29, M⁺), 180 (2, M⁺), 163 (65,5), 139 (13), 123 (100).

13. *Umwandlung 23* → **24** (*Mitsunobu*-Reaktion). Eine Mischung von 100 mg **23**, 1,2 g Ph₃P, 55 ml Benzol, 200 mg HCOOH wurde gerührt und tropfenweise mit 2,26 g Azodicarbonsäure-ester versetzt. Die Lsg. blieb 48 h bei RT. stehen und wurde dann eingedampft. Der Rückstand wurde in EtOH gelöst, mit 2N NaOH versetzt, wie üblich aufgearbeitet und durch Kugelfrohrdestillation und Chromatographie (Kieselgel, Hexan/Aceton 7:3) gereinigt: 59 mg reines **24**.

14. *1-O-Silyl-ether von 23 und 24, 1-O-Tosyl- und 1-O-Pivaloyl-Derivat von 23.*

1-O-Me₃Si-23: Aus **23** mit Me₃SiCl in Pyridin und etwas 4-(Dimethylamino)pyridin, übliche Aufarbeitung, Kugelfrohrdestillation. Ausbeute 93%. Farbloses Öl. Analog *1-OMe₃Si-24* (90%), *1-O-Et₃Si-23* (97%) und *1-O-Et₃Si-24* (97%).

1-O-(t-Bu)Me₂Si-23: Aus 250 mg **23**, 267 mg (*t*-Bu)Me₂SiCl, 225 µl Et₃N, 15 mg 4-(Dimethylamino)pyridin, 5 ml CH₂Cl₂, 12 h RT. Übliche Aufarbeitung: 393 mg (96%), erstarrt langsam zum Festkörper. GC: 98%. Analog *1-O-(t-Bu)Me₂Si-24* (87%).

1-O-(t-Bu)CO-23: Ein Gemisch von 200 mg **23** (R = H) und 3,7 ml Pivalinsäureanhydrid wurde mit einer Spur 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt und bei 70° 15 h gehalten. Eindampfen, Lösen des Rückstandes in Et₂O, Ausschütteln mit H₂O und ges. NaCl-Lsg., Trocknen, etc. ergaben 257 mg (87,5%). Farbloses Öl. Analog *1-O-(t-Bu)CO-24* (72,5%).

1-O-Ts-23: Aus 100 mg **23**, 106 mg TsCl, 2 ml CHCl₃, 73 mg Pyridin, 0°, 48 h RT. Darauf erneute Zugabe von TsCl und einer Spur 4-(Dimethylamino)pyridin, nochmals 48 h Stehenlassen, übliche Aufarbeitung. Umkristallisation aus Aceton/Hexan bei –20° gab 110 mg farblose Kristalle. Schmp. 113–115°. IR (CHCl₃): 3300s, 1919vw, 1598m. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,05, 1,23, 1,46, 2,35 (4 s, CH₃); 2,39 (s, H–C(8)).

15. *Kondensationen von 23 und 24 mit Acetaldehyd zu 25 und 26*. Alle Kondensationen wurden in Hexan bei –78° ausgeführt. Deprotonierung mit frisch hergestelltem Lithium-diisopropylamid (LDA) → weisse Suspension der Li-Salze. Zugabe von frisch destilliertem Acetaldehyd in Hexan, 2 h Rühren bei –30°, dann nochmals Zugabe von Acetaldehyd in Hexan → klare, farblose Lsg. Extraktion mit Et₂O, Waschen mit ges. NH₄Cl-Lsg., Chromatographie an Kieselgel mit Aceton/Hexan 3:7. Ausbeuten: **25** (R = Me₃Si): 90–95%; **26** (R = Me₃Si): 87–95%; **25** (R = (*t*-Bu)Me₂Si): 63%; **26** (R = (*t*-Bu)Me₂Si): 60%; **25** (R = (*t*-Bu)CO): 79%; **26** (R = (*t*-Bu)CO): 72%; **25** (R = Et₃Si): 80–90%; **26** (R = Et₃Si): 80–90%.

(1'*R*,2'*R*,4'*S*,2*RS*)-4-{1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethyl-4'-[(triethylsilyl)oxy]cyclohexyl}but-3-in-2-ol (**25**, R = Et₃Si): klares, farbloses Öl. IR (CHCl₃): 3600, 3002, 2960, 2935, 2906, 2875, 1469, 1456, 1382, 1366, 1328, 1240,

1171, 1152, ca. 1180 (br.), 1037, 1019, 1008, 991, 977, 961, 909, 880, 861, 846, 834, 712, 663. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 0,39 (q, CH₂CH₃Si); 0,76 (t, CH₃CH₂Si); 0,910, 1,047 (2 s, CH₃-C(1)); 1,268, 1,272, 1,285, 1,2894, 1,2936 (5 nicht zugeordnete Signale); 1,468 (dd, ²J = 14,4, ³J = 8,3, H_{ax}-C(4)); 2,042 (ddd, ²J = 14,4, ³J = 5,0, ⁴J = 1,6, H_{eq}-C(4)); 3,58 (m, H-C(3)); 4,38 (q, H-C(9)).

(1'R,2'R,4'R,2'RS)-4-{1',2'-Epoxy-2',6',6'-trimethyl-4'-[triethylsilyloxy]cyclohexyl}but-3-in-2-ol (26, R = Et₃Si): farbloses Öl. IR (CHCl₃): 3603, 3010, 2962, 2940, 2920, 2880, 1472, 1460, 1407, 1386, 1368, 1330, 1241, 1170, 1131, 1090, 1068, 1055, 1020, 1010, 990, 940, 927, 910, 886, 828, 817, 662. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 0,568 (q, CH₂Si); 1,94 (t, CH₃); 1,143, 1,177 (2 s, CH₃-C(1)); 1,450 (s, CH₃(18)); 1,465 (d, ³J = 6,7, CH₃(19)); 1,809 (dd, ²J = 14,8, ³J = 9,8, H_{ax}-C(4)); 2,06 (ddd, ²J = 14,7, ³J = 7,2, ⁴J = 1,6, H_{eq}-C(4)); 3,80 (m, H-C(3)); 4,57 (q, H-C(9)).

Daten von 25 (R = Me₃Si): farbloses Öl. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): 1,09, 1,22 (2 s, CH₃-C(1)); 1,46 (s, CH₃(18)); 1,45 (d, ³J = 6,5, CH₃(19)); 3,75 (m, H-C(3)); 4,51 (q, ³J = 6,5, H-C(9)).

Daten von 26 (R = (t-Bu)CO): ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): 1,154 (s, t-Bu); 1,175, 1,225 (2 s, CH₃-C(1)); 1,466 (s, CH₃(18)); ca. 1,47 (d, verdeckt, CH₃(19)); 1,801 (dd, ²J = 14,9, ³J = 9,6, H_{ax}-C(4)); 2,174 (s, ?); 2,299 (dd, ²J = 15,4, ³J = 6,4, H_{eq}-C(4)); 4,58 (q, ³J = 6,6, H-C(9)); 4,58 (m, H-C(3)).

16. (1'R,2'R,4'S)-4-(2',4'-Dihydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyliden)but-3-en-2-on (= 'Grasshopper'-Keton; 4 = 29, R = H). Aus 236 mg 25 (R = Et₃Si) in 15 ml Et₂O wurde bei 0° mit 0,5 ml DIBAH in Hexan der Allenylalkohol 27 (R = Et₃Si) hergestellt (2 h bei RT.). Aufarbeitung wie in *Exper.* 11 ergab 200 mg (84%) 27 (R = Et₃Si), die sofort in 20 ml AcOEt mit 2 g MnO₂ unter Lichtausschluss 60 min oxidiert wurden. Filtration und Eindampfen ergaben 180 mg (90%). GC: 92% 29 (R = Et₃Si) und 8% 29 (R = H). Das Gemisch wurde in MeOH mit 2,5 mol-Äquiv. fester Citronensäure versetzt, unter Lichtausschluss 10 min bei RT. gerührt und dann eingedampft. Der Rückstand wurde in Et₂O gelöst und die Lsg. mit wässr. NaHCO₃-Lsg. ausgeschüttelt. Übliche Aufarbeitung, Chromatographie (Kieselgel, Aceton/Hexan 1:1) und Kristallisation des erhaltenen 29 (R = H) aus CHCl₃/Hexan ergaben 107 mg (90%) farblose Kristalle.

Daten von 29 (R = H)⁹): Schmp. 131–132° ([10]: 128–128,5°; [14]: 134–136°; [15]: 128°; [20]: 124–126°). [α]_D²⁰ = –62,2 (MeOH); [14]: –63,0; [15]: –43°. UV (EtOH): 232 (13 200). UV (Dioxan): 232 (14 800), 274 (6820); [10]: 232 (12 500 in ?) [14]: 232/14 100, MeOH; [15]: 230 (12 500, MeOH); [20]: 233 (12 000, EtOH). CD (Dioxan, RT.)¹⁰): 205 (0), 210 (–1,6), 214 (0), 228 (+10,1, ⊕ = 33 300), 239 (0), 252 (–8,7, ⊖ = 28 800), 288 (0), ca. 330 (+0,16); Literaturwerte für das Couplet in Dioxan: ⊕ = +9830/–11 300 [20], +8400/–7600 [22]¹¹), +11 900/–10 100 [15]. IR (CHCl₃): 3592m, 3410w (br.), 3020m, 3003m, 2969s, 2928w–m, 2872w, 2440vw (br.), 1939s, 1716vs, 1679vs, etc., 1307m–s, 1237s, 1128m, 1066m, 882w, 840w, 820m, 715m, 662m; s. a. [14] [15] [20]. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,148, 1,375 (2 s, CH₃-C(1)); 1,419 (s, CH₃(18)); 2,175 (s, CH₃(19)); 1,980 (ddd, ²J = 12,2, ³J = 4,4, ⁴J = 2,2, H_{eq}-C(2)); 2,292 (ddd, ²J = 13,2, ³J = 4,6, ⁴J = 2,1, H_{eq}-C(4)); 4,36 (m, H-C(3)); 5,844 (s, H-C(8)).

Daten von 29 (R = Ac)⁹): farblose, semikristalline Masse. [α]_D²¹ = –29,7 (EtOH). CD (Dioxan, RT.)¹⁰): 213 (0), 225 (+6,6), 238 (0), 250 (–5,4), ca. 290 (0), ca. 325 (+0,06). Vgl. [7]: CD (ex Peridin, EPA): ca. 229 (+6,0), ca. 256 (–5,8). CD (ex Fucoxanthin, EPA): ca. 229 (+5,1), 256 (–4,3). Vgl. [9]: CD (ex Mimulaxanthin, EtOH): 207 (–7,7), 217 (0), 230 (+5,9), 242 (0), 257 (–5,6), 284 (0), 324 (+0,07), ca. 355 (0). IR (CHCl₃): 3592m, 3440w (br.), 3100m, 3004m–s, 2966s, 2929m–s, 2872w, 2443vw, 1938s, 1732vs, 1673vs, etc., 1252vs, 1183s, 1163s, 1147s, 1105m, 1072m–s, 1032s, 957m, 854m, 808m, 712m, 662m. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,149 (s, CH₃-C(1)); 1,421, 1,424 (2 s, CH₃-C(1), CH₃(18)); 2,036 (s, Ac); 2,177 (s, CH₃(19)); ca. 1,43 (dd, teilweise verdeckt, H_{ax}-C(2)*); 1,516 (dd, ²J = 12,1, ³J = 11,4, H_{ax}-C(4)*); 2,004, 2,04 (teilweise verdeckt, H_{eq}-C(2)*); 2,319 (ddd, ²J = 13,1, ³J = 4,2, ⁴J = 2,1, H_{eq}-C(4)*); 5,375 (tt, H-C(3)); 5,860 (s, H-C(8)).

Daten von 29 (R = (t-Bu)Me₂Si): farbloses Öl. Sdp. 160°/003 Torr (Kugelrohr), erstarrt langsam zu farblosen Kristallen. Schmp. 61,6–73,6° (kein geeignetes Lsgm. für Umkristallisation). [α]_D²¹ = +43,1 (EtOH). UV (qual. Hexan): 209, 226. UV (EtOH): 206 (7420), 233 (13 220). IR (CHCl₃): 3595s–m, 3008m, 2960s, 2932s, 2858m–s, 1937m–s, 1647vs. ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): 0,103 (s, Me₂Si); 0,907 (s, t-Bu); 1,135, 1,367 (2 s, CH₃-C(1)); 1,410 (s, CH₃(18)); 2,167 (s, CH₃(19)); ca. 4,24 (m, H-C(3)); 5,828 (s, H-C(8)). Anal. ber. für C₁₉H₃₄O₃Si (338,58): C 67,40, H 10,12; gef.: C 67,36, H 10,11.

17. (1'S,2'R,4'S)-4-(4'-Acetoxy-2'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyliden)but-3-en-2-on (31, R = Ac). Die Lsg. von 29 (R = Ac) wurde in Portionen zu 50 mg in 2 ml CH₂Cl₂/20 ml Hexan in einer halbrunden, flachen Quarzküvette mit einem Hg-Hochdruckbrenner mit Pyrex-Mantel bestrahlt. Nach 10–15 min war nach GC ein stationäres Gleichgewicht erreicht. 29/31 ca. 3:2. Nach Eindampfen wurde im HPLC an Lichrosorb SI-100,

⁹) S. auch Tabelle.

¹⁰) S. Fig. 1–4.

¹¹) Optische Reinheit demnach ca. 30% und nicht wie angegeben 63%!

5 μ 20,5 \times 250 mm mit Hexan/CHCl₃/MeOH 84:15:1 getrennt. Umkristallisationen aus Et₂O/Spur Aceton und Verdünnen mit Hexan: farblose Kristalle. Schmp. 165–166° [α]_D²¹ = –31,1 (EtOH). UV (Hexan): 225,5 (12360), 279 (1540). CD (Dioxan, RT.)¹⁰: 211 (–2,2), 215 (0), 227 (+7,1), 240 (0), 253 (–4,1), 289 (0), ca. 330 (+0,3), ca. 360 (0). IR (CHCl₃): 3599m, 3400m (br.), 3100m, 3002m–s, 3963s, 2928m–s, 2870w–m, 2448vw (br.), 1940s, 1730vs, 1676vs, 1456m–s, 1380s, 1367vs, 1253vs, 1183s, 1164s, 1143s, 1072m–s, 1032s, 973m, 957m, 854m, 807m, 706w, 661w. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,129, 1,406 (2 s, CH₃–C(1)); 1,397 (t, ²J \approx ³J = 12, H_{ax}–C(2)*); 1,503 (t ²J \approx ³J = 13, H_{ax}–C(4)*); 1,467 (s, CH₃(18)); 1,788 (s, OH); 1,983 (ddd, ²J = 12,9, ³J = 4,2, ⁴J = 2,4 H_{eq}–C(2)*); 2,039 (s, Ac); 2,257 (s, CH₃(19)); 2,28 (ddd, teilweise verdeckt, ²J = ?, ³J = 4,2, ⁴J = 2,1, H_{eq}–C(4)*); 5,372 (tt, H–C(3)); 5,950 (s, H–C(8)); [16]: **31** (R = H): 1,15, 1,40, 1,42, 2,26 (4 s, Me); 6,00 (H–C(8)).

18. (1'R,2'R,4'R)-4-(4'-Acetoxy-2'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyliden)but-3-en-2-on (**30**, R = Ac). Aus **26** (R = Et₃Si) wurde analog *Exper. 16* der Allyl-alkohol **30** (R = H) hergestellt und dieser mit MnO₂ oxidiert: 60% farbloses Öl. GC: 67% **30** (R = H) und 32% **33**. Trennung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Aceton/Hexan 1:1, zuerst **33**, gut getrennt). Verbindung **30** (R = H) wurde sofort acetyliert und die 3-O-Acetyl-Verbindung nach *Exper. 17* photoisomerisiert. Nach HPLC-Trennung des entstandenen Gemisches **30/32** (R = Ac) in die reinen Komponenten wurden sie aus AcOEt/Aceton und Verdünnen mit Hexan kristallisiert.

Daten von **30** (R = Ac): farblose Kristalle. Schmp. 145–146. [α]_D²¹ = –39,9 (EtOH). UV (Hexan): 225 (12240), 279 (1170). CD (Dioxan, RT.)¹⁰: 221 (0), 231 (+1,2), 236 (0), 251 (–1,5), 290 (0), ca. 330 (–0,3). CD (Dioxan, 93 K): 221 (–4,5), ca. 225 (0), ca. 278 (–0,02), ca. 325 (–0,04). IR (CHCl₃): 3584w–m, 3100w–m, 3003m, 2970s, 2936w–m, 2866w, 1938s, 1732vs, 1676vs, 1378s, 1364s, 1250vs, 1180m, 1154m, 1137s, 1099w–m, 1062w, 1028s, 884w, 816w–m, 712m, 663m. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,268, 1,539 (2 s, CH₃–C(1)); 1,67 (br. s, OH); 1,72 (dd, ²J = 13,5, ³J = 9, H_{ax}–C(2)*); ca. 1,8 (ddd, teilweise verdeckt, ²J = ?, ³J = 4,5, ⁴J = 1,5, H_{eq}–C(2)*); ca. 1,88 (dd, ²J = 13,5, ³J = 8,5, H_{ax}–C(4)*); 2,13 (ddd, ²J = 14, ³J = 4,5, ⁴J = 1,5, H_{eq}–C(4)*); 2,071 (s, Ac); 2,212 (s, CH₃(19)); 5,13 (m, H–C(3)); 5,992 (s, H–C(8)).

19. (1'S,2'R,4'R)-4-(4'-Acetoxy-2'-hydroxy-2',6',6'-trimethylcyclohexyliden)but-3-en-2-on (**32**, R = Ac). Das aus *Exper. 18* stammende **32** (R = Ac) wurde aus einer konzentrierten Lsg. in Aceton/Et₂O durch Verdünnen mit Hexan in farblosen Kristallen gewonnen. Schmp. 79–80°. [α]_D²¹ = +4,85 (EtOH). UV (Hexan): 225 (12060), 279 (1740). CD (Dioxan, RT.)¹⁰: 210 (0), ca. 235 (sehr br., +2,9), 285 (+0,2), 297 (+0,2), 321 (–0,3), 337 (–0,2), 390 (–0,4). CD (Dioxan, 173 K): 205 (–4,3), 213 (0), 229 (+6,4), 265 (0), 293 (+0,7), 331 (+0,4), 355 (0). CD (Dioxan, 93 K): 205 (–6,8), 213 (0), 225 (+8,6), 249 (0), 259 (–0,3), 277 (0), 289 (+0,1), 304 (0). IR (CHCl₃): 3585m, 3430w, (br.), 3100m, 3003s, 2967s, 2932s, 2868m, 2450w, 1940s, 1731vs, 1674vs, 1460m, 1390s, 1377s, 1367s, 1250vs, 1180m, 1149m–s, 1134s, 1100m, 1063m, 1029s, 998m, 968m, 945m, 886w–m, 820m, 661w–m. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,214, 1,326 (2 s, CH₃–C(1)); 1,490 (s, CH₃(18)); 1,608 (s, OH); 1,78 (dd, ²J = 13,6, ³J = 8,1, H_{ax}–C(2)*); 1,84 (ddd, ²J = 13,5, ³J = 4,5, ⁴J = 1,0, H_{eq}–C(2)*); 1,93 (dd, ²J = 13,5, ³J = 7,9, H_{ax}–C(4)*); 2,083 (s, Ac); ca. 2,11 (ddd, teilweise verdeckt, ²J = ?, ³J = 4,5, ⁴J = 1,1, H_{eq}–C(4)*); 2,267 (s, CH₃(19)); 2,43 (s, OH); 5,16 (m, H–C(3)); 5,918 (s, H–C(8)).

20. (1'R,2'R)-4-(2'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-4'-oxocyclohexyliden)but-3-en-2-on (**33**). Das aus *Exper. 18* stammende **33** wurde aus AcOEt/Hexan in farblosen Kristallen erhalten. Schmp. 133–134°. [α]_D²¹ = +27,0 (EtOH). UV (Hexan): 227 (10840), 279 (1765). CD (Dioxan, RT.)¹⁰: 212 (–3,6), 216 (0), 229 (+7,8), 239 (0), 253 (–6,6), 276 (0), 286 (+1,8), 296 (+2,3), 306 (+1,8), 316 (+0,9), 328 (0). IR (CHCl₃): 3592m, 3410w (br.), 3020m, 3003m, 2969s, 2928m, 2872w, 2440vw, 1939s, 1716vs, 1679vs, 1451m, 1390m, 1380m, 1328m, 1309m, 1307m, 1237s, 1128m, 1066m, 1017w, 995w, 946w, 928w, 882w, 840w, 820m, 715m, 662m. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,244, 1,334 (2 s, CH₃–C(1)); 1,513 (s, CH₃(18)); 2,215 (s, CH₃(19)); 2,350, 2,855 (AB, J_{AB} = 15,2, CH₂(4)*); 2,520, 2,713 (AB, J_{AB} = 17,1 CH₂(2)*); 6,032 (s, H–C(8)). ¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): 26,7 (CH₃(19)); 29,6 (CH₃(18)); 31,2, 31,3 (CH₃–C(1)); 36,4 (C(1)); 51,4 (C(4)*); 52,2 (C(2)*); 72,4 (C(5)); 102,4 (C(8)); 119,0 (C(6)); 197,7 (C(9)); 208,1 (C(3)); 210,1 (C(7)). EI-MS: 207 (24, [M–Me]⁺), 204 (7, [M–H₂O]⁺). CI-MS (Isobutan). 223 (100, [M+1]⁺), 205 (88, [M+1–H₂O]⁺).

21. (1'S,2'R)-4-(2'-Hydroxy-2',6',6'-trimethyl-4'-oxocyclohexyliden)but-3-en-2-on (**34**). Wie in *Exper. 17* beschrieben, wurde **33** zu **33/34** photoisomerisiert. Die Trennung erfolgte wie in *Exper. 17*: farblose Kristalle aus AcOEt/Hexan. Schmp. 135–136°. [α]_D²¹ = +37,1 (EtOH). CD (Dioxan, RT.)¹⁰: 211 (–4,3), 218 (0), 230 (+5,0), 240 (0), 253 (–3,0), 273 (0), 288 (+1,7), 296 (+2,2), 306 (+1,9), 316 (+0,9), ca. 334 (0), ca. 364 (–0,2), ca. 378 (–0,2). IR (CHCl₃): 3597m, ca. 3400w–m (br.), 3030m, 3008m, 2976s, 2936m, 2873w–m, 2440vw (br.), 1941s, 1717vs, 1679vs, 1452m, 1398m, 1389m, 1381m, 1379m, 1360m, 1307m, 1239s, 1170m, 1129m, 1067w, 1018w, 997w, 944w, 927w, 909m, 883w, 846w, 819m, 707w, 662w. ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,193, 1,373 (je s, CH₃–C(1)); 1,482 (s, CH₃(18)); 2,300 (s, CH₃(19)); 2,340, 2,841 (AB, J_{AB} = 15,1 CH₂(2)*); 2,497, 2,680 (AB, J_{AB} = 16,9 CH₂(4)*); 6,067 (s, H–C(8)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Acemoglu, P. Uebelhart, M. Rey, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 931.
- [2] P. Uebelhart, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1983.
- [3] A. Jensen, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2005.
- [4] R. Bonnett, A. K. Mallams, J. L. Tee, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 515.
- [5] T. E. DeVillie, M. B. Hursthouse, S. W. Russell, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1311.
- [6] R. Bonnett, A. K. Mallams, A. A. Spark, J. L. Tee, B. C. L. Weedon, A. McCormick, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 429.
- [7] J. E. Johansen, S. Liaaen-Jensen, in 'Marine Natural Products Chemistry', Ed. D. J. Faulkner und W. H. Fenical, Plenum Press, New York, 1977, S. 225–237.
- [8] H. H. Strain, W. A. Svec, P. Wegfahrt, H. Rapoport, F. T. Haxo, S. Norgård, H. Kjösen, S. Liaaen-Jensen, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **1976**, *30*, 109; S. Hertzberg, T. Mortensen, G. Borch, H. W. Siegelmann, S. Liaaen-Jensen, *Phytochemistry* **1977**, *16*, 587.
- [9] R. Buchecker, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2531.
- [10] J. Meinwald, K. Erickson, M. Hartshorn, Y. C. Meinwald, T. Eisner, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2959.
- [11] T. E. DeVillie, M. B. Hursthouse, S. W. Russell, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 754; T. E. DeVillie, J. Hora, M. B. Hursthouse, T. P. Toube, B. C. L. Weedon, *ibid.* **1970**, 1231.
- [12] J. N. Low, P. Tollin, E. B. Fleischer, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1987**, *43*, 571.
- [13] E. Saifah, C. J. Kelley, J. D. Leary, *J. Nat. Prod. (Lloydia)* **1983**, *46*, 353.
- [14] T. Miyase, A. Ueno, N. Takizawa, H. Kobayashi, H. Karasawa, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **1987**, *35*, 1109; T. Miyase, A. Ueno, N. Takizawa, H. Kobayashi, H. Oguchi, *Phytochemistry* **1989**, *28*, 3483; S. Shimizu, T. Miyase, A. Ueno, K. Usmanghani, *ibid.* **1989**, *28*, 3399.
- [15] Y. Shiraga, K. Okano, T. Akira, C. Fukaya, K. Yokoyama, S. Tanaka, H. Fukui, M. Tabata, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4703.
- [16] K. Umehara, I. Hattori, T. Miyase, A. Ueno, S. Hara, C. Kageyama, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **1988**, *36*, 5004.
- [17] M. A. Sefton, G. K. Skouroumounis, R. A. Massy-Westropp, P. J. Williams, *Austr. J. Chem.* **1989**, *42*, 2071.
- [18] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1491.
- [19] E. Märki-Fischer, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 24.
- [20] S. W. Russell, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 85; J. R. Hlubucek, J. Hora, S. W. Russell, T. P. Toube, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 848.
- [21] J. Meinwald, L. Hendry, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1657.
- [22] K. Mori, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 723; *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1065.
- [23] S. Isoe, S. Katsumura, B. H. Suong, T. Sakan, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1089.
- [24] H. Kleijn, J. Meijer, G. C. Overbeck, P. Vermeer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1982**, *101*, 97.
- [25] W. Brade, 'Synthese einer neuen Carotin-Endgruppe mit Allenstruktur', Diplomarbeit, Universität Zürich, 1983.
- [26] G. Wittig, M. Schlosser, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1373; D. Seyferth, S. O. Grim, T. O. Read, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1617; G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory, W. Drischel, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 689.
- [27] W. Skorianetz, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 771.
- [28] B. Frei, H. Eichenberger, B. von Wartburg, H. R. Wolf, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2968.
- [29] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [30] T. Bjørnland, G. Englert, K. Bernhard, S. Liaaen-Jensen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2577.
- [31] M. Ito, Y. Hirata, K. Tsukida, N. Tanaka, K. Hamada, R. Hino, T. Fujiwara, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **1988**, *36*, 3328.
- [32] T. Reichstein, J. v. Euw, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 1181; C. Juslén, W. Wehrli, T. Reichstein, *ibid.* **1962**, *45*, 2285; H. Meier, P. Rüedi, C. H. Eugster, *ibid.* **1981**, *64*, 630; H. Meier, P. Uebelhart, C. H. Eugster, *ibid.* **1986**, *69*, 106; D. Kaliakoudas, C. H. Eugster, P. Rüedi, *ibid.* **1990**, *73*, 48.
- [33] P. Nayler, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4006; E. R. Bates, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *ibid.* **1954**, 1854.
- [34] E. Widmer, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 741.
- [35] M. R. Gmünder, 'Synthese von optisch aktiven Carotinoiden mit 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptyl-Endgruppen', Dissertation, Universität Zürich, 1989.