

Zur Photodimerisierung von 3-Methyl-2-cyclopentenon

Von

G. Mark, H. Matthäus, F. Mark, J. Leitich, D. Henneberg,
G. Schomburg, I. v. Wilucki und O. E. Polansky

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr,
und dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Juni 1970)

Bei der Belichtung von 3-Methyl-2-cyclopentenon in Lösung entstehen die Isomeren Cyclobutane I, II, III und IV sowie zwei weitere Dimere, V und VI, die ein Oxocyclopentylcyclopentenon-Gerüst besitzen. Das Verhältnis der gebildeten Dimeren ist abhängig vom Lösungsmittel und von der Konzentration der belichteten Lösung. Die Logarithmen der Dimerenverhältnisse korrelieren linear mit dem *Kirkwood—Onsager*-Parameter des Lösungsmittels; der Konzentrationseinfluß läßt sich durch den gemessenen *Kirkwood—Onsager*-Parameter der Lösung erfassen.

Photodimerization of 3-Methyl-2-cyclopentenone

Irradiation of 3-methyl-2-cyclopentenone in solution yields the isomeric cyclobutanes I, II, III and IV, and two other dimers with oxocyclopentyl-cyclopentenone structure (V and VI, resp.). The ratio of the dimers is dependent on the solvent and on the concentration of the irradiated solution. The logarithms of the dimer ratios are related linearly to the *Kirkwood—Onsager* parameter of the solvent; the concentration effect can be correlated with the measured *Kirkwood—Onsager* parameter of the solution.

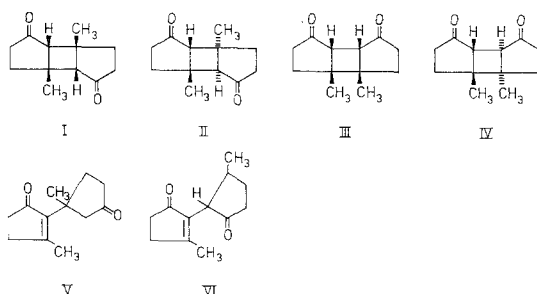
Bei der Photodimerisierung von α,β -ungesättigten Fünf- oder Sechsringketonen zu *cis*-verknüpften Cyclobutanderivaten sind 4 Isomere zu erwarten: nämlich je zwei Kopf—Kopf(KK)- und je zwei Kopf—Schwanz(KS)-Verbindungen, welche sich jeweils durch die gegenseitige Lage der äußeren Ringe unterscheiden.

Beim Cumarin gelang es, die 4 Dimeren durch Anwendung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen darzustellen¹. Bei Belichtung von

¹ C. H. Krauch, S. Farid und G. O. Schenck, Chem. Ber. **99**, 625 (1966).

Isophoron bilden sich 3 Isomere², während von anderen α,β -ungesättigten Ketonen jeweils ein oder zwei Cyclobutane erhalten wurden^{3, 4}, deren Konfiguration z. T. nicht aufgeklärt ist⁵. Beim Piperiton ist bei einem der drei entstehenden Cyclobutane eine weitere Isomeriemöglichkeit verwirklicht, und zwar eine *trans*-Verknüpfung des Sechsrings mit dem Vierring⁶.

3-Methyl-2-cyclopentenon ist das erste α,β -ungesättigte cyclische Keton, bei dessen Belichtung in Lösung alle 4 möglichen *cis*-verknüpften Cyclobutanisomere, nämlich I, II, III und IV, nebeneinander entstehen. Daneben bilden sich zwei weitere Dimere, V und VI, die ein Oxocyclopentyl-cyclopentenon-Gerüst besitzen.



Die Trennung und Isolierung der Dimeren I bis VI, die in 2,34m-benzol. Lösung in den Mengenverhältnissen 9,0 : 31,2 : 38,4 : < 0,5 : 20,3 : 0,9 anfallen, erfolgte durch Säulenchromatographie und präparative Gaschromatographie. Infolge Substanzmangels konnte von IV und VI keine Elementaranalyse durchgeführt werden, so daß von den beiden Verbindungen lediglich die Massenspektren sowie IR- und NMR-Daten vorliegen.

Das Verhältnis der Dimeren ist lösungsmittelabhängig (siehe weiter unten). Dadurch läßt sich eine Anreicherung und eine gezielte Her-

² O. L. Chapman, P. J. Nelson, R. W. King, D. J. Trecker und A. A. Griswold, *Rec. Chem. Progr.* **28**, 167 (1967).

³ P. E. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2344, 2454 (1962).

⁴ P. Yates, S. N. Ege, G. Büchi und D. Knutsen, *Canad. J. Chem.* **45**, 2927 (1967); S. N. Ege und P. Yates, *Canad. J. Chem.* **45**, 2933 (1967); E. Y. Y. Lam, D. Valentine und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3482 (1967); O. L. Chapman, H. G. Smith und R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 806 (1963); H. Ziffer und G. W. Matthews, *Chem. Comm.* **1970**, 294; J. Carnduff, J. Iball, D. G. Leppard und J. N. Low, *Chem. Comm.* **1969**, 1218; A. J. Bellamy, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 449.

⁵ R. de Fazi, *Gazz. Chim. Ital.* **54**, 85, 1000 (1924); W. Treibs, *J. prakt. Chem.* [2] **138**, 299 (1933); A. Butenandt, L. Karlson-Poschmann, G. Failer, U. Schiedt und E. Biekert, *Ann. Chem.* **575**, 123 (1951).

⁶ H. Ziffer, N. E. Sharpless und R. O. Kan, *Tetrahedron* **22**, 3011 (1966).

stellung von bestimmten Dimeren erreichen: so wird z. B. nach Belichtung in n-Hexanlösung V, in Acetonitril III in größerer Menge zugänglich.

Struktur der Photodimeren

Im IR weisen die Dimeren I und II eine Ketonbande bei 1720 cm^{-1} auf, die im Vergleich zu gesättigten Fünfringketonen nach niederen Wellenzahlen verschoben ist; die Bande liegt für III und IV bei 1730 cm^{-1} . Dieselbe Lage und den gleichen Unterschied zwischen der *KK*- und der *KS*-Verbindung zeigen die Dimeren von 2-Cyclopentenon*. Bei V und VI treten hingegen zwei Keton-Streckschwingungen auf, wobei die Bande bei 1690 bzw. 1695 cm^{-1} einer α,β -ungesättigten Keton-gruppierung, die andere bei 1740 bzw. 1745 cm^{-1} einer Ketongruppe in einem gesättigten Fünfring sich zuordnen läßt. Die Valenzschwingung der C=C-Doppelbindung liegt in V bei 1625 cm^{-1} und in VI bei 1645 cm^{-1} .

Aus den Massenspektren ergibt sich für alle Substanzen dasselbe Molekulargewicht von 192. Die Spektren der Cyclobutanverbindungen sind qualitativ ähnlich; es überwiegen stark die Ionen mit den Massen 96 ($= M/2$) und 97 gegenüber jenen mit 192 ($= M$) und 177 ($= M-\text{CH}_3$), wobei die Dimeren untereinander charakteristisch in den Intensitätsverhältnissen der Ionen mit $m/e = 177$ und 192 abweichen. Davon völlig verschieden sind die Spektren der Verbindungen V und VI; die Bruchstücke der Massen 96 und 97 spielen nur eine geringe Rolle, während der Molekülpeak sowie das Bruchstück der Masse 177 nunmehr mit hoher Intensität auftreten.

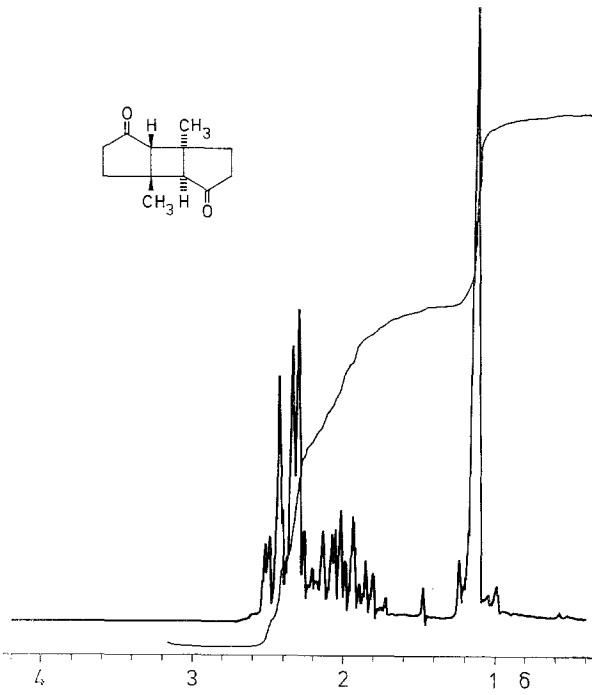
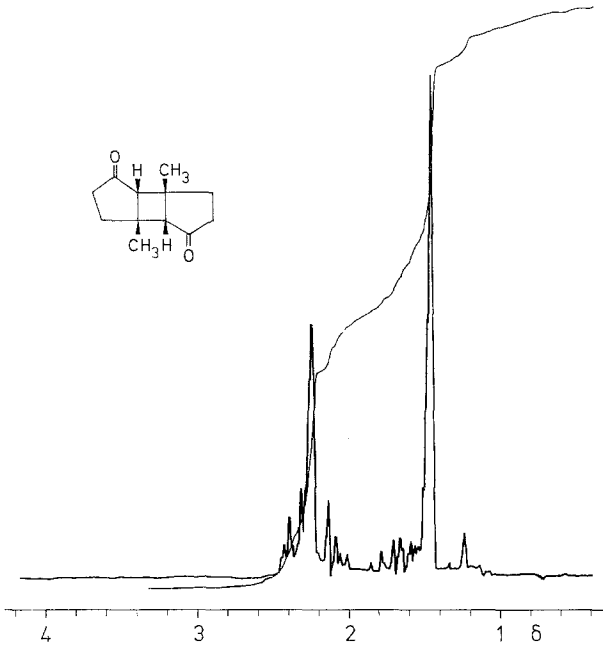
In Tab. 1 sind die relativen Intensitäten einiger Ionen einander gegenübergestellt.

Tabelle 1

Dimeres	m/e			
	96	97	177	192
I	100	73	13	17
II	100	77	4	18
III	100	76	8	1,5
IV	100	92	12	18
V	31	11	100	50
VI	11	12	100	74

Die NMR-Spektren der Dimeren I, II und III (Abb. 1, 2, 3) zeigen alle jeweils zwei gleichartige Methylgruppen an gesättigten quartären C-Atomen, 10 weitere Protonen in breiten Multipletts im Bereich

* G. Mark und F. Mark, unveröffentlicht.



1,5—3 δ und keine zusätzlichen Signale, was zusammen mit den IR-Daten ihre Struktur als Cyclobutanverbindungen beweist. Ein den beiden Methin-protonen entsprechendes Singlett findet sich erwartungsgemäß bei allen drei Dimeren in den Banden zwischen 1,5 und 3 δ .

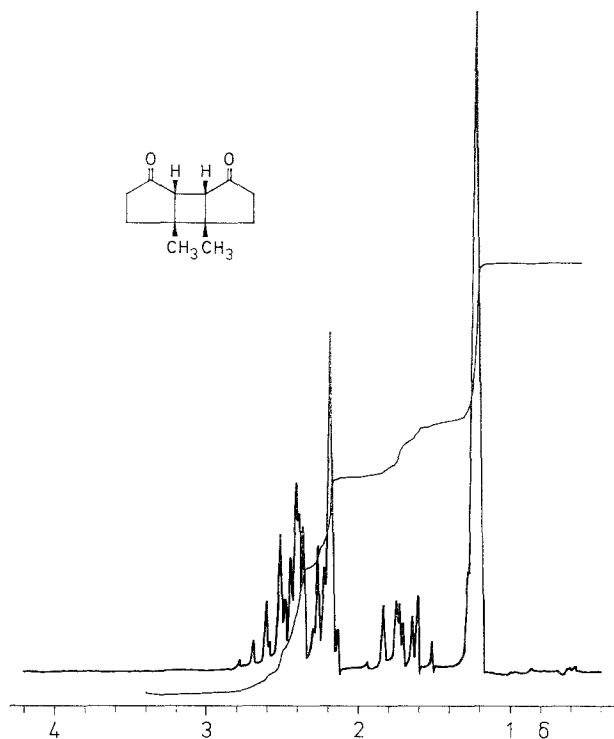


Abb. 3

Das NMR-Spektrum von V (Abb. 4) läßt eine an ein gesättigtes quartäres C-Atom gebundene Methylgruppe erkennen, sowie eine weitere, die im Vergleich zu dem CH₃-Signal von 3-Methyl-2-cyclopentenon nur wenig, von 2,08 δ nach 2,16 δ , verschoben ist; ein Vinylprotonensignal ist nicht vorhanden. Im Verein mit den IR-Daten beweisen diese Befunde die Struktur V.

Im NMR-Spektrum von VI (Abb. 5) treten wie bei V zwei verschiedene Methylsignale auf, wobei das eine bei 1,13 δ in ein Dublett mit der Kopplungskonstante $J = 6$ Hz aufgespalten ist, das andere bei 2,10 δ nahezu die gleiche Lage wie das CH₃-Signal von 3-Methyl-2-cyclopentenon besitzt. Da keine Absorption durch Vinylprotonen beobachtet wird, muß die Oxocyclopentylgruppe in der 2-Stellung des Cyclopentenylrestes gebunden sein. Infolge der geringen Auflösung des

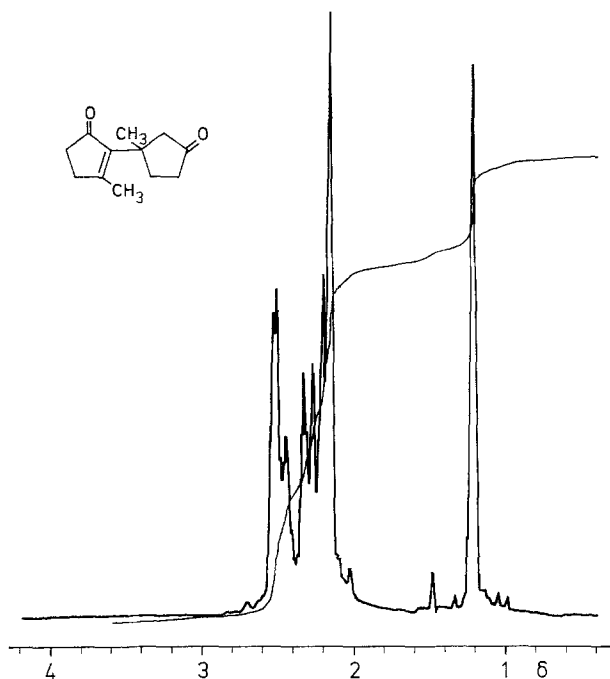


Abb. 4

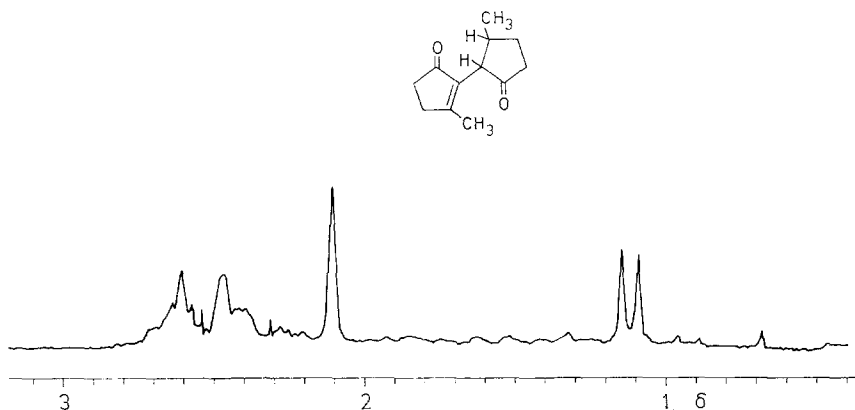
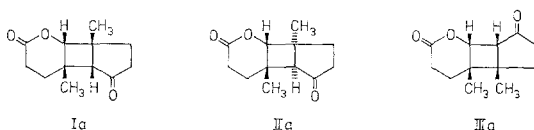


Abb. 5

Spektrums bleibt jedoch offen, an welcher der beiden zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylengruppen die Addition stattgefunden hat; auf Grund mechanistischer Überlegungen (siehe weiter unten) ordnen wir dem Dimeren die Struktur VI zu.

Die eingehende Aufklärung der Struktur sowie der Konfiguration der Cyclobutanisomeren gelang über ihre Monolactone: I, II und III geben mit 1 Mol Perphthalsäure neben kleineren Mengen der Dilactone und unverändertem Diketon die Monolactone Ia, IIa bzw. IIIa, die durch Säulenchromatographie gereinigt wurden.



Die NMR-Spektren der Monolactone (Abb. 6, 7, 8) weisen erwartungsgemäß jeweils zwei verschiedene Methylgruppen an gesättigten quartären Kohlenstoffen und 9 Protonen in breiten Multipletts zwischen 1,5 und 3 δ auf. Ein weiteres Protonensignal liegt jeweils im Bereich 4,1 bis 4,5 δ ; aus der Lage dieses Signals folgt eine geminale Stellung des Protons zum Lactonsauerstoff, aus seiner Intensität, daß der Sauerstoff bei allen Monolactonen an den Vierring gebunden ist. Das Signal ist im Falle von IIa ein Singlett; es ist bei Ia in ein Dublett mit $J = 1,5$ Hz, bei IIIa in ein Dublett mit $J = 6$ Hz aufgespalten. Dies beweist, daß die Verknüpfung der beiden Cyclopentanringe bei den Dimeren I und II nach *KS* und bei III nach *KK* erfolgte.

Es bleiben die Konfigurationen der Dimeren zu klären. Aus der erwähnten Äquivalenz der Methylgruppen in I, II und III folgt, daß die Verknüpfung zwischen Fünf- und Vierring in jedem Dimeren jeweils gleich ist. Da eine doppelt-*trans*-Anordnung wegen der in einer solchen Verbindung zu erwartenden Ringspannung äußerst unwahrscheinlich ist, müssen die Ringe *cis*-ständig gebunden sein.

Die nun noch verbleibende Entscheidung über *syn*- und *anti*-Stellung der beiden Fünfringe läßt sich ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektren herbeiführen:

Von den beiden *KS*-Dimeren I und II absorbieren die Methylgruppen von I bei tieferem Feld (1,46 δ) als jene von II (1,14 δ) und zwei der acht Methylenprotonen von I bei besonders hohem Feld (1,7 δ), nicht aber bei II; unter Berücksichtigung des Anisotropieeffekts der Carbonylgruppe ordnen beide Befunde dem Dimeren I die *syn*- und II die *anti*-Konfiguration zu. Einen weiteren Beweis liefert die Lage der Methylsignale bei den Monolactonen: In Ia liegen die beiden Methylgruppen bei ähnlichem, in IIa bei stark verschiedenem Feld. Dies bedeutet, daß die CH_3 -Gruppen in IIa der Keton- bzw. Esterfunktion näher benachbart sind, was gleichfalls dem Dimeren I die *syn*- und II die *anti*-Konfiguration zuweist.

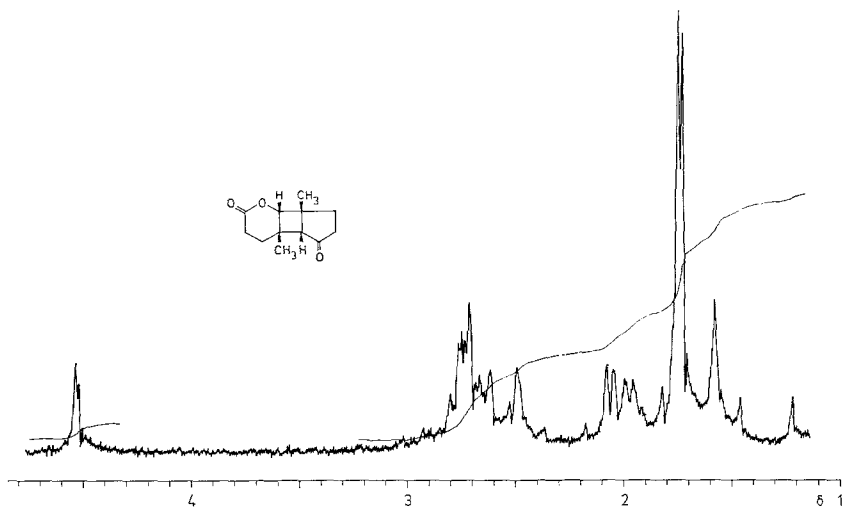


Abb. 6

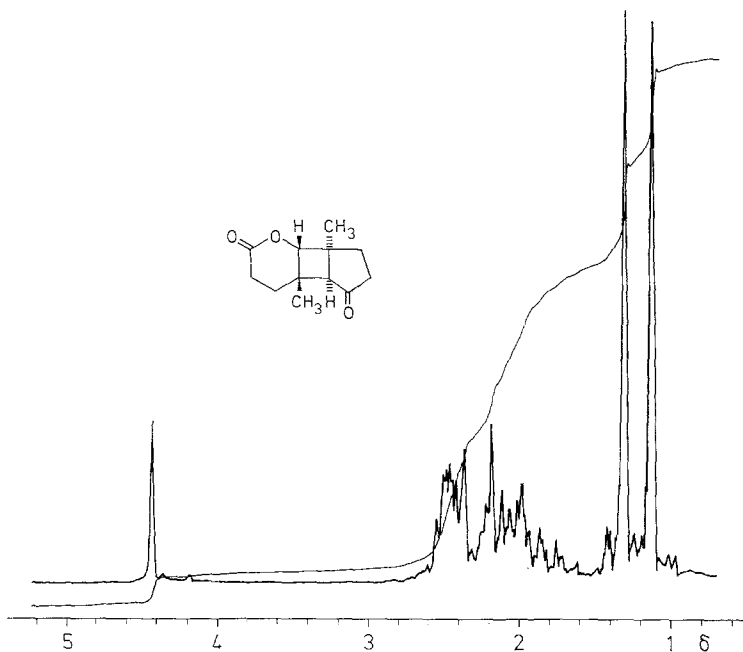


Abb. 7

Das *KK*-Dimere III besitzt die *syn*-Konfiguration, da wie beim Diketon I zwei der acht Methylenprotonen bei besonders hohem Feld,

um 1,7 δ , absorbieren und da die Kopplung zwischen den beiden vicinalen Methinprotonen in IIIa mit $J = 6$ Hz in Einklang mit einer *cis*-Verknüpfung steht, nicht jedoch mit einer *trans*-Anordnung, für welche auf Grund eines Vergleichs mit ähnlich gebauten Substanzen^{3, 7} ein Wert zwischen 2,7 und 4,1 Hz zu erwarten ist*.

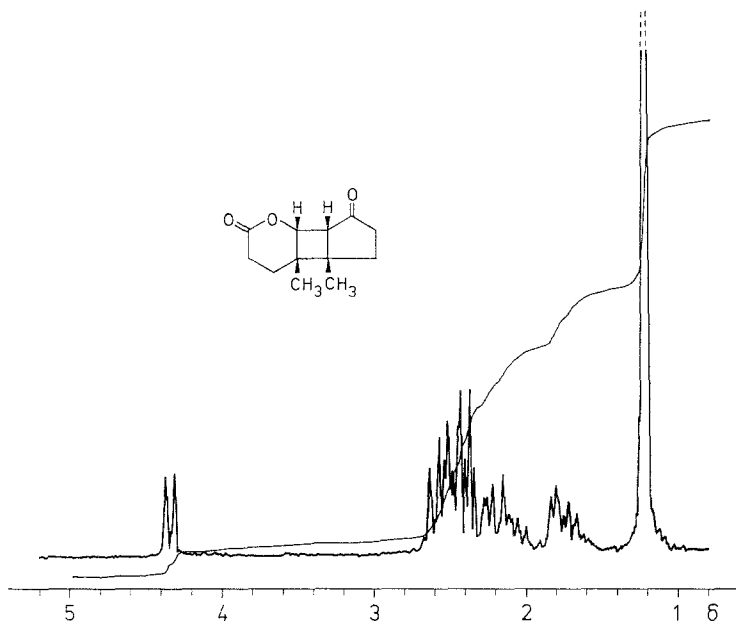


Abb. 8

Da die Struktur und die Konfiguration der Cyclobutanisomeren I, II und III gesichert ist, kann für IV aus dem Massen- und IR-Spektrum eine Cyclobutanstruktur gefolgert werden; die Konfiguration von IV wird durch das NMR-Spektrum bewiesen, das zwei äquivalente Methylgruppen an gesättigten quartären C-Atomen bei 1,25 δ zeigt.

Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Dimerenverhältnisse

Das Verhältnis der Dimeren ist abhängig vom Lösungsmittel und von der Konzentration der belichteten Lösung, wobei der Anteil der

* Die Zuordnung einer Kopplungskonstante von $J = 4,1$ Hz zu einer *cis*- und $J = 8,3$ Hz zu einer *trans*-Kopplung am C₄-Ring durch *P. E. Eaton*³ scheint ein Irrtum zu sein.

⁷ *J. Křepinský, Z. Samek und F. Šorm, Tetrahedron Letters 1966, 3209; J. Křepinský, Z. Samek, F. Šorm, D. Lamparsky, P. Ochsner und Y. R. Naves, Tetrahedron, Suppl. 8, 1966, 53.*

KS-Isomeren mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels absinkt*. Während des gesamten Verlaufs der Belichtung bleiben die Mengenverhältnisse der Dimeren konstant; die einzelnen Substanzen wandeln sich nicht ineinander um und zersetzen sich nicht während der angewandten Belichtungszeiten. Die Prozentzahlen der Dimeren in Methylenchlorid und in Acetonitril und die Werte in 0,5*m*- und 1*m*- *n*-Hexanlösung sind in Tab. 2 verzeichnet.

Tabelle 2. Lösungsmittel- und Konzentrationsabhängigkeit der Dimerenverhältnisse

Lösungsmittel	I	II	III	IV	V	VI
Methylenchlorid (0,502 <i>m</i>)	7,0	22,0	50,5	*	18,4	2,1
Acetonitril (0,499 <i>m</i>)	4,8	17,1	62,9	*	13,1	2,0
<i>n</i> -Hexan (0,503 <i>m</i>)	11	31,7	15,1	*	41,4	0,8
<i>n</i> -Hexan (1,01 <i>m</i>)	9,7	32,1	24,8	*	33,4	*

* Nicht bestimmt.

Das Ausmaß des Lösungsmiteleinflusses ist gering und reicht bis zu einem Faktor von etwa 4 für die einzelnen Dimeren. Die Abhängigkeit läßt sich durch einen allgemeinen Mediumeffekt deuten, wenn man das Medium durch den *Kirkwood—Onsager*-Parameter des Lösungsmittels Ω ^{8, 9} oder der Lösung $\bar{\Omega}$ ¹⁰ beschreibt; so zeigt der Logarithmus der auf III bezogenen Dimerenverhältnisse einen linearen Zusammenhang mit Ω (Abb. 9; *r* bedeutet den Korrelationskoeffizienten) und für eine Konzentrationsreihe in *n*-Hexan ergeben sich für dieselben, diesmal gegen $\bar{\Omega}$ aufgetragenen Größen ebenfalls Geraden (Abb. 10). Dadurch läßt sich der Konzentrationseinfluß in *n*-Hexan für den untersuchten Bereich quantitativ einem allgemeinen Lösungsmiteleffekt zuordnen. Darüber hinaus zeigt der parallele Verlauf der Geraden, daß die Übergangszustände für die Dimeren I, II und V durch das Lösungsmittel gleichsinnig beeinflusst werden, d. h. daß die Konstante *A* in der Beziehung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante¹⁰

$$\ln k_L = \ln k_O - A \Omega$$

sowohl für die beiden *KS*-Cyclobutane I und II als auch für das Substitutionsprodukt V gleich ist. Das Dimere V könnte somit aus einem

* Eine eingehende Untersuchung dieser Abhängigkeit sowie Quench- und Sensibilisierungsversuche sind in Arbeit.

⁸ *J. G. Kirkwood*, *J. Chem. Physics* **2**, 351 (1934); *L. Onsager*, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).

⁹ *J. Powling* und *H. J. Bernstein*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 1815, 4353 (1951).

¹⁰ *G. Mark*, *F. Mark* und *O. E. Polansky*, *Ann. Chem.* **719**, 151 (1968).

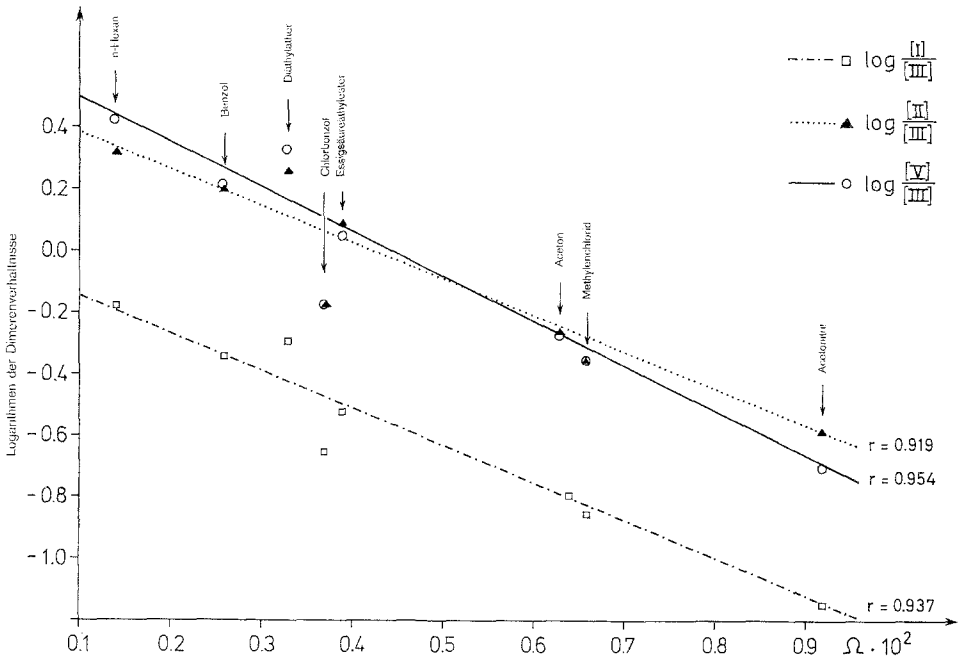


Abb. 9

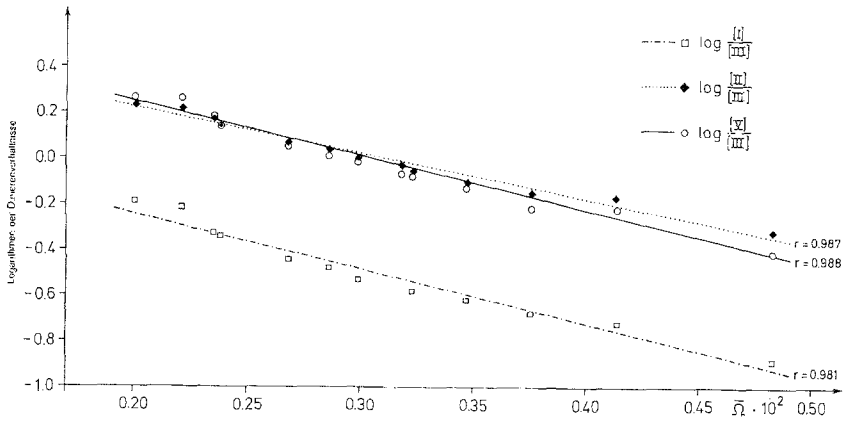
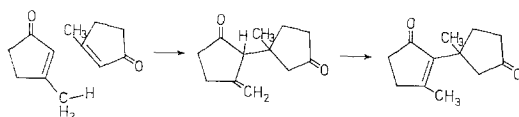
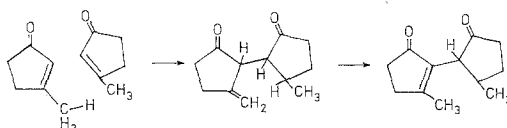


Abb. 10

Übergangszustand hervorgehen, der dem von I und II ähnelt, und sich möglicherweise über die nachstehende Reaktionsfolge mit intermolekularer H-Wanderung bilden:



Unter der Annahme eines analogen Übergangszustandes, bei dem sich die beiden Partner jedoch in *KK*-Stellung einander nähern, würde man die Bildung eines weiteren Dimeren erwarten.



Wir nehmen daher an, daß VI die nach diesem Schema zu vermutende Struktur besitzt.

Den Mitarbeitern der gaschromatographischen Abteilung, Fräulein *U. Rauhut* und Herrn *H. Behlau*, danken wir für die gewissenhafte Aufnahme der zahlreichen Gaschromatogramme.

Herrn *H. Kolbe* danken wir für die Durchführung der CH-Bestimmungen.

Experimenteller Teil

Die *Belichtungen* der durch einen Magnetrührer ständig durchmischten Lösungen erfolgten nach Verdrängen des Sauerstoffs durch Argon in einer wassergekühlten ($\sim 20^\circ \text{C}$), für $\lambda > 300 \text{ nm}$ durchlässigen „Merry-go-round“-Apparatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner Philips HPK 125 W.

Die *Produktverteilung* wurde gaschromatographisch bestimmt (1/8" Glas-säule, 2m lang, 1,5% Carbowax auf Chromosorb G; Temperaturprogramm 140–180° C in 2° C/Min.).

Die *Massenspektren* der isolierten Verbindungen wurden auf einem Gerät CH 5 mit Direkteinlaß von der Firma Varian-MAT aufgenommen. Die Massenspektren von IV und VI wurden aus einem Dimerengemisch mit Hilfe einer GC—MS-Kopplung auf einem Gerät CH 4 der Firma Varian-MAT bestimmt.

Die *IR-Spektren* der kristallinen Substanzen sind an KBr-Preßlingen, die der öligen Dimeren an Flüssigkeitsfilmen gemessen. Die *NMR-Spektren* wurden auf einem HA-100-Kernresonanzspektrometer der Firma Varian aufgenommen; als Lösungsmittel diente CDCl_3 , das Tetramethylsilan als inneren Standard enthielt.

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte wie in¹⁰ beschrieben.

Isolierung der Dimeren

200 ml einer 1molaren Lösung von zonengeschmolzenem 3-Methyl-2-cyclopentenon¹¹ in Benzol werden 40 Stdn. bis zu einem Umsatz von etwa 10% belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und nach Abdampfen des Monomeren im Hochvak. bei 70—80° C verbleibt ein kristallinisch-ölgiger Rückstand, der in Cyclohexan gelöst und im Verhältnis 1:100 auf eine Magnesium-trisilikat-Säule (Florisil[®], Korngröße 0,15—0,25 mm) aufgetragen wird. Durch Entwickeln mit einer Lösungsmittelreihe steigender Polarität, beginnend mit Cyclohexan über Benzol bis zu einer 50volumproz. CHCl₃—Benzol-Mischung, gelingt eine Trennung in 7 Fraktionen, welche die Dimeren in der Reihenfolge I; I + II; II; IV + VI + II; II + III; III; III + V enthalten. Die Mischungen lassen sich auf der gleichen Säule nach derselben Vorgangsweise in die reinen Substanzen aufspalten. Dies war bei der IV und VI enthaltenden Fraktion infolge der geringen Substanzmenge nicht möglich, so daß VI durch präparative Gaschromatographie auf einer 3 m langen Se 52-Glassäule rein isoliert wurde. IV konnte in geringer Menge auf etwa 70% angereichert werden.

Eine Vortrennung der Reaktionsprodukte läßt sich durch Abnutschen des ölgigen Rückstandes von den kristallinen Beimengungen und gesonderte Aufarbeitung wie oben erzielen.

1,6-Dimethyl-syn-tricyclo[5,3,0,0^{2,6}]decan-3,8-dion (I)

Schmp. 80—82° C.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 74,88, H 8,30.

1,6-Dimethyl-anti-tricyclo[5,3,0,0^{2,6}]decan-3,8-dion (II)

Bei etwa 87—118° tritt eine Umwandlung in rhombenförmige Kristalle ein, die bei 126—133° schmelzen.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74,96, H 8,39, O 16,64.
Gef. C 74,61, H 8,01, O 17,33.

6,7-Dimethyl-syn-tricyclo[5,3,0,0^{2,6}]decan-3,8-dion (III)

Ab etwa 90° tritt eine Kristallumwandlung ein; Schmp. der vollständig umgewandelten Kristalle 129—136°.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 74,48, H 8,02.

2-(1-Methyl-3-oxo-cyclopentyl)-3-methyl-2-cyclopentenon (V)

Farbloses Öl, n_D^{20} : 1,5212.

C₁₂H₁₆O₂. Ber. C 74,96, H 8,39. Gef. C 73,70, H 8,38.

Bayer—Villiger-Oxydation der isomeren Cyclobutane

50 ml einer äther. Lösung von 0,5 g II oder III werden mit der für die Oxydation zum Monolacton erforderlichen Menge ätherischer Perphthalsäurelösung¹² versetzt und solange am Sieden gehalten, bis das Oxydations-

¹¹ R. M. Acheson und R. Robinson, J. chem. Soc. **1952**, 1127.

¹² A. I. Vogel, Pract. Org. Chemistry. Longmans, Green (London 1961), S. 810.

mittel verbraucht ist. Nach Abdampfen des Lösungsmittels lassen sich die Reaktionsprodukte durch Digerieren der Kristalle mit wenig CHCl_3 von der Phthalsäure abtrennen; das Diketon setzt sich zu etwa 35% zum Mono-, zu 20% zum Dilacton um, der Rest bleibt unverändert. Die Reaktionsmischung läßt sich auf einer Florisil®-Säule durch die Lösungsmittelreihe Cyclohexan—Benzol— CHCl_3 auftrennen. Zunächst wird das Diketon eluiert, und hierauf bei einem Mischungsverhältnis Benzol— CHCl_3 von 80:20 das Monolacton; das Dilacton blieb auf der Säule und wurde nicht isoliert.

1,7-Dimethyl-anti-3-oxatricyclo[6,3,0,0^{2,7}]undecan-4,9-dion (IIa)

Schmelzbereich 100—155°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69,21, H 7,74, O 23,07.
Gef. C 69,49, H 7,25, O 23,20.

7,8-Dimethyl-syn-3-oxatricyclo[6,3,0,0^{2,7}]undecan-4,11-dion (IIIa)

Schmelzbereich 114—162°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69,21, H 7,74. Gef. C 68,89, H 7,90.

Infolge der Reaktionsträgheit von I ist die Durchführung der Oxydation in CHCl_3 - (statt in äther.) Lösung und ein Überschuß von 10% Perphthalsäure erforderlich. Die Ausbeuten sinken auf etwa 15% Monolacton und auf etwa 10% Dilacton.

1,7-Dimethyl-syn-3-oxatricyclo[6,3,0,0^{2,7}]undecan-4,9-dion (Ia)

Schmelzbereich 65—92°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 69,21, H 7,74. Gef. C 70,05, H 7,91.

Die Molekulargewichte der Lactone sind über die Massenspektren ermittelt.