

Hans-Dieter Scharf und Werner Küsters

## Die Photochemie des 6.6-Dimethoxy-bicyclo-[2.2.1]hepten-(2)-ons-(5)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 11. Mai 1971)

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht unterliegt 6.6-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (**1**) aus einem angeregten Singulett-Zustand einer reversiblen Photoisomerisierung zu 6.6-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(7) (**2**) und der Photodecarbonylierung zu 6.6-Dimethoxy-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**3**). In Methanol treten zusätzlich noch die beiden Stereoisomeren *endo*- und *exo*-3.4.4-Trimethoxy-2-oxa-bicyclo[3.3.0]octene-(7) (**4** und **5**) auf, die sich von einem intermediär gebildeten Oxacarbon **9** ableiten lassen. Hinweise für eine Photofragmentierung von **1** im Sinne einer Retrodienspaltung in Cyclopentadien und Dimethoxyketen gibt es nicht. Das Verhältnis der Bestrahlungsprodukte zueinander hängt von der Bestrahlungszeit und der Temperatur ab; es ist aber weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels.

### The Photochemistry of 6.6-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-one

Ultraviolet irradiation of 6.6-dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-one (**1**) leads via an excited singlet-state to the reversible formation of the photoisomeric 6.6-dimethoxybicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-one (**2**) and the decarbonylation product 6.6-dimethoxybicyclo[3.1.0]hex-2-ene (**3**). In methanol two further isomeric compounds *endo*- and *exo*-3.4.4-trimethoxy-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-7-ene (**4** and **5**) are formed, which can be derived from the intermediate oxacarbon **9**. There are no indications for a photofragmentation of **1** into cyclopentadiene and dimethoxyketene via a retrodiene cleavage. The ratio of photoproducts depends on the time of irradiation and the temperature. It is rather insensitive against solvent polarity.

Eine längere UV-Bestrahlung von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten bicyclischen Ketonen vom Typ des Dehydronorcamphers führt zur photochemischen Fragmentierung in 1,3-Diene und Keten<sup>1-4</sup>). Anknüpfend an diese Ergebnisse und im Rahmen unserer Arbeiten über  $C_2O_2$ <sup>5</sup>) bzw. dessen Derivate<sup>6</sup>) interessierte uns das photochemische Verhalten von 6.6-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (**1**)<sup>7</sup>). Dabei war es für uns von

1) G. O. Schenck und R. Steinmetz, Chem. Ber. **96**, 520 (1963).

2) D. I. Schuster, M. Axelrod und J. Auerbach, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1911.

3) D. E. Bays und R. C. Cookson, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 226.

4) P. Yates und L. Kilmurry, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1739.

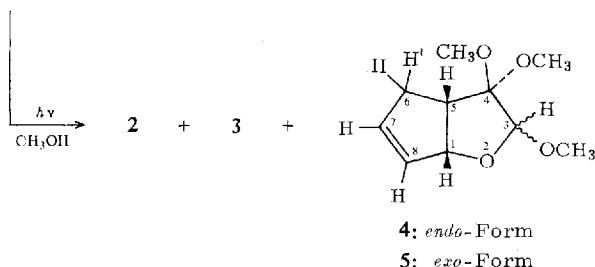
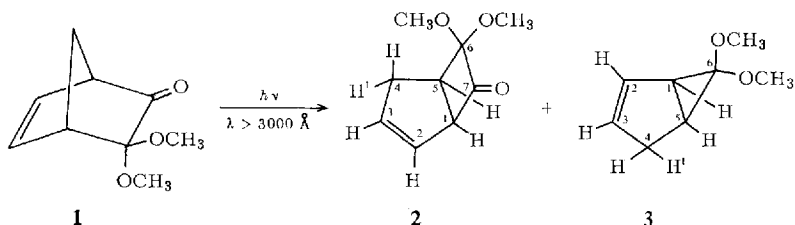
5) H.-D. Scharf und J. Fleischhauer, Theoret. chim. Acta [Berlin], im Druck.

6) H.-D. Scharf und H. Seidler, Angew. Chem. **82**, 935 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 900 (1970).

7) H.-D. Scharf und W. Küsters, Chem. Ber., in Vorbereitung (1971).

Interesse zu erfahren, ob auch **1** einer Photofragmentierung im Sinne einer Retrodien-spaltung in Cyclopentadien und das bisher noch unbekannte Dimethoxyketen unterliegt.

UV-Bestrahlungen von 6,6-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (**1**) mit Licht der Wellenlänge  $\lambda > 300$  nm führen in n-Hexan, Methylcyclohexan, Dioxan, Benzol, Aceton, Äther oder Acetonitril in mehr als 80proz. Ausbeuten unter Decarboxylierung zu 6,6-Dimethoxy-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**3**). Unterbricht man die Bestrahlung nach ca. 70proz. Umsatz von **1**, so kann man noch das Photoisomere 6,6-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(7) (**2**) isolieren, das bei längerer Dauer der Bestrahlung wieder aus der Reaktionslösung verschwindet.



Verwendet man bei der Bestrahlung von **1** absolutes Methanol als Lösungsmittel, so entstehen neben **2** und **3** noch die beiden Stereoisomeren *endo*- und *exo*-3,4,4-Trimethoxy-2-oxa-bicyclo[3.3.0]octene-(7) (**4** und **5**). Auch hier verschwindet das Photoisomere **2** bei längerer Bestrahlungsdauer wieder aus der Reaktionslösung.

Die Strukturen der Photoprodukte **2**–**5** gehen aus ihren Elementarzusammensetzungen, spektroskopischen Daten und chemischen Verhaltensweisen hervor.

#### 6,6-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(7) (**2**)

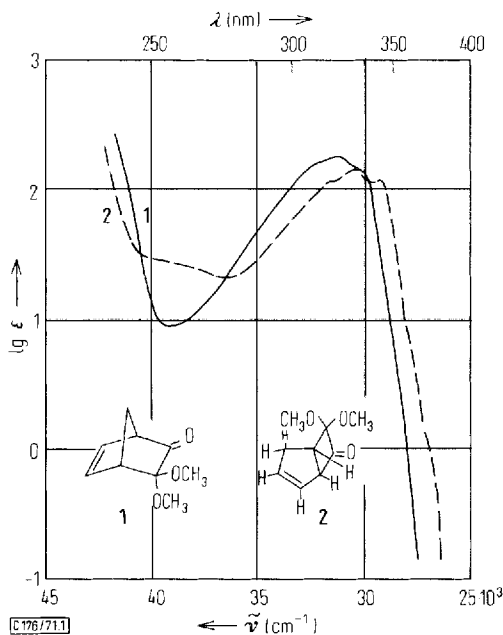
Das IR-Spektrum von **2** zeigt die für Cyclobutanone charakteristische hohe Carbonylfrequenz<sup>3,8)</sup> bei 1780/cm. Die wenig intensive C=C-Absorption bei 1603/cm steht mit der Struktur von **2** im Einklang und wird häufig bei Verbindungen vom Typ **2** beobachtet<sup>9)</sup>.

Das UV-Spektrum von **2** in n-Hexan gleicht dem von **1**<sup>7)</sup> (vgl. Abbild. 1). Die relativ hohe Extinktion des  $n\pi^*$ -Überganges mit Maxima bei 344 ( $\epsilon = 116$ ), 331 ( $\epsilon = 143$ ) und einer Schulter bei 320 nm ( $\epsilon = 115$ ) ist charakteristisch für eine Anzahl von

<sup>8)</sup> M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher und A. S. Dreiding, Helv. chim. Acta **53**, 417 (1970), und dort zitierte Literatur.

<sup>9)</sup> W. T. Brady und B. M. Holifield, Tetrahedron [London] **23**, 4251 (1967).

$\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen<sup>3)</sup> und kommt durch eine geometriebedingte stärkere Überlappung des n-Orbitals mit dem  $\pi^*$ -Orbital der Doppelbindung zustande<sup>10)</sup>.



Abbild. 1. UV-Spektren von **1** und **2** in n-Hexan

Bei der Verwendung eines magnetisch anisotropen Lösungsmittels wie  $C_6D_6$  lassen sich im Vergleich zu  $CDCl_3$  die Signale von **2** im 60-MHz- $^1H$ -NMR-Spektrum leichter zuordnen. Man findet für die beiden olefinischen Protonen 2-H und 3-H Multiplets bei  $\tau$  4.63 und/oder 4.35, für 1-H ein Multiplet bei  $\tau$  6.17 und für die Methylenprotonen 4-H und 4-H' ein weiteres stark aufgespaltenes Multiplet von  $\tau$  7.80–7.37. 5-H erscheint als Triplet von Dubletts bei  $\tau$  7.15 mit  $J_{1,5} = J_{4',5} = 8$  Hz. Wegen des am Dreiding-Modell ersichtlichen ungünstigen Diederwinkels beträgt die Kopplung von 5-H mit 4-H nur 2.5 Hz.

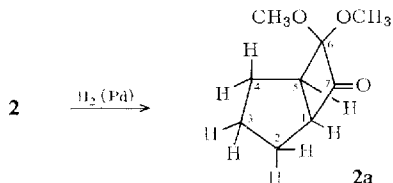
In Anlehnung an Untersuchungen von *Dreiding* und Mitarbb.<sup>8)</sup>, die die stärkere Abschirmung der *endo*-Substituenten einer magnetischen Anisotropie des Fünfringes zuschreiben, ordnen wir das Signal bei  $\tau$  6.90 der *endo*-, bei 6.81 der *exo*-ständigen Methoxygruppe zu.

Das Massenspektrum<sup>11)</sup> von **2** stimmt nahezu überein mit dem von **1**. Beide Spektren geben keinen Hinweis für die elektronenstoßinduzierte Retrosplattung von **1** oder **2** in Dimethoxyketon und Cyclopentadien. Der Basis-Peak ist in beiden Fällen *m/e* 140 ( $M^+ - CO$ ). Das Molekül-Ion wird unter den Meßbedingungen nur sehr schwach registriert.

<sup>10)</sup> H. Labhart und G. Wagnière, *Helv. chim. Acta* **42**, 2219 (1959).

<sup>11)</sup> Herrn Dr. H.-W. Fehlhaber, Univ. Bonn, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren von **1** und **2**.

Die katalytische Hydrierung (Pd/A-Kohle) von **2** in Methanol verläuft mit praktisch quantitativer Ausbeute zu **2a**. Unter den von Stevens und Mitarbb.<sup>12)</sup> angegebenen Reaktionsbedingungen, die sich für eine Umlagerung von 7,7-Dichlor-bicyclo[3.2.0]-hepten-(2)-on-(5) zu Tropolon<sup>13)</sup> als erfolgreich erwiesen, ist **2** stabil. Die Verseifung von **2** und **2a** führt unter mineral-sauren Bedingungen nur zu uneinheitlich polymeren Reaktionsprodukten; eine Einschnürung des Cyclobutanringes zu einer  $\alpha$ -Hydroxy-cyclopropan-carbonsäure<sup>14)</sup> wird dabei weder bei **2** noch bei **2a** beobachtet.



Die Hydrierung der Doppelbindung in **2** zu **2a** führt zu einer Abschwächung der Intensität der  $n\pi^*$ -Bande mit  $\epsilon_{332} = 50$  auf einen normalen Wert. Die nahezu unveränderten chemischen Verschiebungen der *endo*- und *exo*-OCH<sub>3</sub>-Gruppen in den NMR-Spektren von **2** und **2a** zeigen, daß die Anisotropie der Doppelbindung auf die Lage dieser Signale kaum Einfluß ausübt.

#### 6,6-Dimethoxy-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (**3**)

Die von uns ebenfalls in Erwägung gezogene Bicyclo[2.1.1]hexen-Struktur<sup>15)</sup> für das Photoprodukt **3** kann auf Grund der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindung ausgeschlossen werden.

Das IR-Spektrum von **3** zeigt keine Carbonylabsorption. Ähnlich wie beim zugrunde liegenden Olefin<sup>16)</sup> erscheint die C=C-Valenzschwingung mit schwacher Intensität bei 1590/cm. Diese Rotverschiebung der C=C-Absorption im Vergleich zu **2** muß man dem Doppelbindungscharakter des Dreiringes zuschreiben.

In dem 220-MHz-Protonenresonanzspektrum von **3** in CCl<sub>4</sub><sup>17)</sup> findet man bei  $\tau$  4.48 und 4.55 zwei Multipletts für die beiden nichtäquivalenten olefinischen Protonen 3-H und 2-H. Die beiden Cyclopropan-Protonen 1-H und 5-H absorbieren bei  $\tau$  7.87 bzw. 8.26. Das Triplet für 5-H kommt durch eine 7-Hz-Kopplung mit 1-H sowie eine gleich große vicinale Kopplung mit 4-H' zustande. Die Kopplung von 5-H mit 4-H beträgt wegen des ungünstigen Diederwinkels (siehe Dreiding-Modell) nur 2.5 Hz. 1-H gibt bei  $\tau$  7.87 zu einem Dublett mit Feinaufspaltung Anlaß. Die Kopplung mit 2-H ist sehr klein, wie es auch für ein sterisch fixiertes Vinylcyclopropan-System zu erwarten ist. Die beiden Methylenprotonen 4-H' und 4-H bilden ein AB-System mit  $J_{4,4'} = 17$  Hz, dessen Teile bei  $\tau$  7.50 und 7.71 zentriert sind. Der A-Teil des Systems

<sup>12)</sup> H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain und E. J. Gaughan, J. Amer. chem. Soc. **87**, 5257 (1965).

<sup>13)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 222, John Wiley & Sons, Inc., New York 1967.

<sup>14)</sup> H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, Angew. Chem. **80**, 194 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 215 (1968).

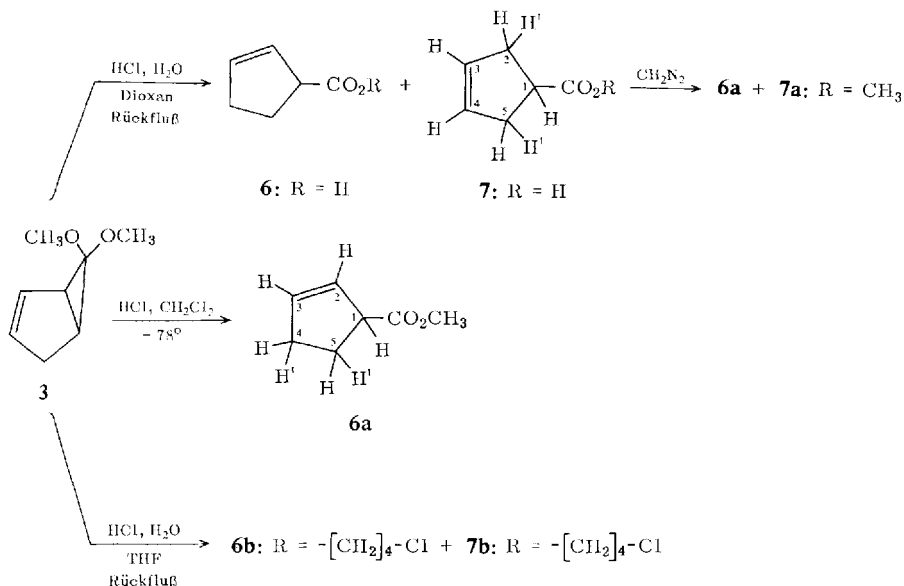
<sup>15)</sup> F. T. Bond, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 2789; J. Meinwald und F. Uno, J. Amer. chem. Soc. **90**, 800 (1968).

<sup>16)</sup> P. K. Freeman, M. F. Grosic und F. A. Raymond, J. org. Chemistry **30**, 771 (1965).

<sup>17)</sup> Herrn Dr. D. Wendisch, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, danken wir für die Aufnahme und Interpretation des 220-MHz-Spektrums.

ist nochmals durch die 7-Hz-Kopplung von 4-H' mit 5-H aufgespalten. Das Signal bei  $\tau$  6.78 ordnen wir der *exo*-ständigen, das Signal bei  $\tau$  6.88 der *endo*-ständigen Methoxygruppe zu<sup>18)</sup>.

**3** bildet mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erwartungsgemäß kein Phenylhydrazon. Die nur unter drastischen Bedingungen erfolgende Hydrolyse von **3** ist typisch für eine Reihe von Cyclopropanon-Acetalen<sup>19)</sup>. Dabei verläuft die saure Verseifung von **3** unter wasserfreien Bedingungen anders als in wäßriger mineralaurer Lösung.



Die Hydrolyse von **3** in Methylenechlorid bei  $-78^\circ$  mit trockenem Chlorwasserstoff ergibt als einziges Reaktionsprodukt den Cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-methyl-ester (**6a**). Erhitzt man dagegen eine Lösung von **3** in einem Gemisch aus halbkonz. Salzsäure und Dioxan als Lösungsvermittler 15 Stdn. unter Rückfluß, so werden die beiden strukturisomeren Säuren **6** und **7** gebildet, die mit Diazomethan in das Estergemisch aus **6a** und **7a** übergeführt werden können. Das Isomerengemisch aus **6a** und **7a** wurde nicht in die Komponenten zerlegt, da sich die entsprechenden Protonensignale der durch unabhängige Vergleichssynthesen hergestellten isomerenfreien Verbindungen **6a**<sup>20)</sup> und **7a**<sup>21)</sup> im NMR-Spektrum des Gemisches ohne weiteres zuordnen lassen.

Die saure Verseifung von **3** in wäßrigem Tetrahydrofuran schließlich führt unter Mitreaktion des Lösungsmittels zu einem Gemisch der beiden Doppelbindungsisomeren **6b** und **7b**.

<sup>18)</sup> Daten über NMR-Spektren des Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-Systems siehe *J. Meinwald* und *P. H. Mazzocchi*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1755 (1967), und dort zitierte Literatur.

<sup>19)</sup> *S. M. McElvain* und *P. L. Weyna*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2579 (1959); *M. F. Dull* und *P. G. Abend*, ebenda **81**, 2588 (1959).

<sup>20)</sup> *M. M. Buu-Hoi* und *P. Cagniant*, *Bull. Soc. chim. France* **12**, 978 (1945); *M. Hanack* und *H. J. Schneider*, *Tetrahedron [London]* **20**, 1863 (1964).

<sup>21)</sup> *K. C. Murdock* und *R. B. Angier*, *J. org. Chemistry* **27**, 2395 (1962).

Die Verbindungen **7** und **7b** werden nicht durch nachträgliche Isomerisierung von **6** und **6b** unter den wäßrigen Verseifungsbedingungen gebildet.

Die katalytische Hydrierung (Pd/A-Kohle) von **3** verläuft erwartungsgemäß uneinheitlich. Neben mehreren, nicht identifizierten Reaktionsprodukten läßt sich Anisol nachweisen.

*endo*- und *exo*-3.4.4-Trimethoxy-2-oxa-bicyclo[3.3.0]octen-(7) (**4** und **5**)

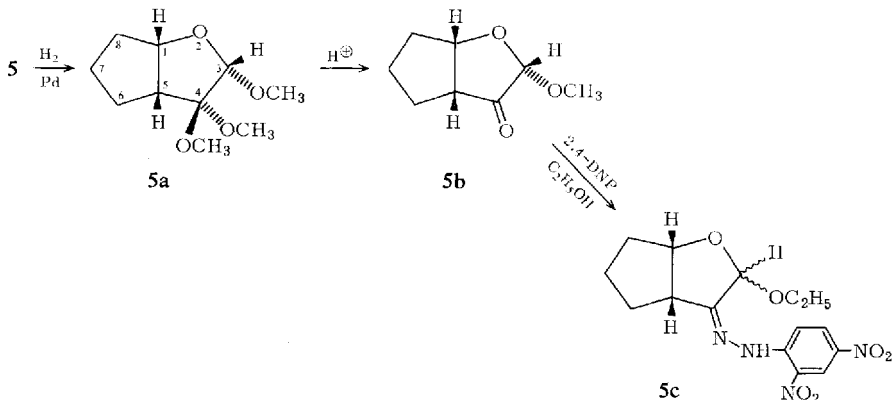
Die große Ähnlichkeit der IR-Spektren von **4** und **5** läßt bereits das Vorliegen eines Isomerenpaares vermuten. OH- oder C=O-Schwingungen fehlen. Die C=C-Valenzschwingungen erscheinen mit schwacher Intensität bei 1615/cm, die =CH-Valenzschwingungen bei 3050/cm. Im Bereich von 1000–1150/cm finden sich intensive Ätherbanden.

Die 60-MHz-Protonenresonanzspektren von **4** und **5** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sind sowohl hinsichtlich der Aufspaltungsmuster als auch der chemischen Verschiebungen sehr ähnlich. Charakteristisch für beide Isomeren sind das Dublett mit Feinaufspaltung für Proton 1-H bei  $\tau$  4.83 bzw. 4.70 und das Singulett für 3-H bei  $\tau$  5.14 bzw. 5.15.

Durch Komplexierung von **4** und **5** mit Tris(dipivaloylmetanato)-europium, Eu(DPM)<sub>3</sub>, werden für beide Verbindungen Spektren 1. Ordnung erhalten, die eine eindeutige Analyse zulassen. Beide Spektren zeigen ähnliche Aufspaltungsmuster, jedoch verschiedene chemische Verschiebungen für die einzelnen Protonensignale. Dabei erscheinen 3-H als Singulett, 1-H als Dublett mit  $J_{1,5} = 8$  Hz, 5-H als Triplett mit  $J_{1,5} = J_{5,6'} = 8$  Hz, 7-H und 8-H jeweils als Dublett mit  $J_{7,8} = 5$  Hz, 6-H als Dublett mit  $J_{6,6'} = 16$  Hz und 6-H' als Dublett von Dubletts mit  $J_{6,6'} = 16$  Hz und  $J_{5,6'} = 8$  Hz. Die Kopplungskonstanten  $J_{1,8}$ ,  $J_{5,6}$ ,  $J_{6,7}$  und  $J_{7,6'}$  sind wegen der ungünstigen Diederwinkel (Dreiding-Modell) klein. Über genaue Angaben bei der Analyse der Spektren berichten wir an anderer Stelle<sup>22)</sup>. Die vorliegenden Ergebnisse sprechen dafür, daß bei **4** die *endo*-, bei **5** die *exo*-Form vorliegt.

Die Massenspektren von **4** und **5** stimmen mit denen von **1** und **2** nahezu überein.

Chemische Umsetzungen wurden nur mit dem leichter zugänglichen kristallinen Isomeren **5** durchgeführt. Die katalytische Hydrierung (Pd/Aktivkohle) in Methanol führt in ca. 40proz. Ausbeute zu **5a**, das sich bei vorsichtigem Arbeiten mit verd.



<sup>22)</sup> H.-D. Scharf und M. H. Feilen, Tetrahedron Letters [London] 1971, 2745.

Schwefelsäure zu **5b** verseifen läßt. Eine direkte saure Hydrolyse von **4** und **5** führt auch unter schonenden Bedingungen nur zu einem Gemisch polymerer Reaktionsprodukte. Das im NMR-Spektrum von **5** charakteristische Singulett für 3-H findet sich in den Spektren der Verbindungen **5a** und **5b** mit annähernd gleichen chemischen Verschiebungen wieder. Dieses Singulett zeigt auch das sich von **5b** ableitende 2,4-Dinitro-phenylhydrazon **5c** bei  $\tau$  4.55.

### Zum Reaktionsmechanismus

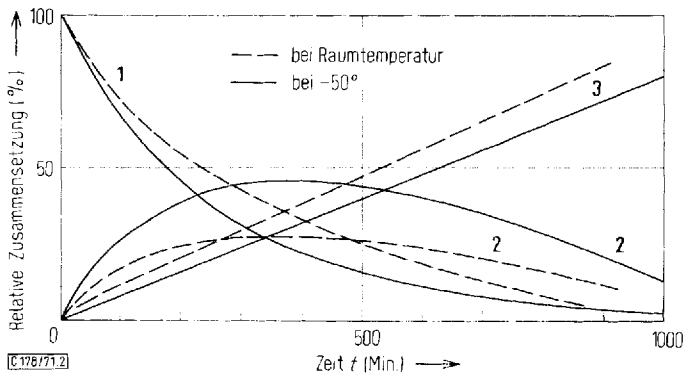
#### Lösungsmiteleinfluß

Reihenversuche an einer Merry-go-round-Apparatur bestätigen, daß die Polarität nicht protonischer Lösungsmittel wie n-Hexan, Benzol, Aceton, Acetonitril keinen merklichen Einfluß auf die Art der Photoprodukte und auf das Isomerenverhältnis **1** : **2** ausübt, das während der Bestrahlung einem temperaturabhängigen Gleichgewichtswert zustrebt.

Bei der Bestrahlung von **1** oder **2** in Methanol läßt sich das Oxacarbon **9** in Form von **4** und **5** abfangen. Versuche, das Carben mit Hilfe eines Olefins als Cyclopropan abzufangen<sup>23)</sup>, waren nicht erfolgreich. Auch bei der Bestrahlung von **1** in Isobuten bei  $-70^\circ$  konnten wir nur **3** isolieren.

#### Temperatureinfluß

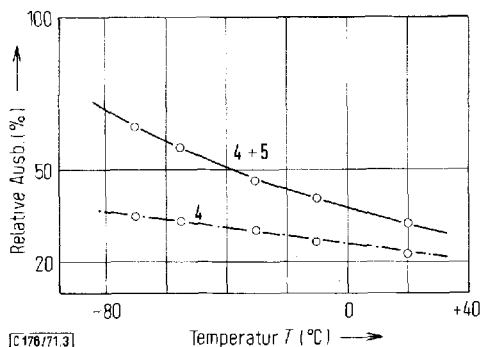
Es wurden jeweils Lösungen gleicher Konzentration von **1** in Methylcyclohexan bei  $-50^\circ$  und bei Raumtemperatur bestrahlt und die Photolyse gaschromatographisch verfolgt. Das Ergebnis zeigt Abbild. 2. Man erkennt eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen der Bildung von **3** und der Bestrahlungsdauer. Weiterhin wird deutlich, daß eine Erniedrigung der Temperatur die Decarboxylierungsgeschwindigkeit herabsetzt und das Produktverhältnis **1** : **2** zugunsten von **2** verschiebt.



Abbild. 2. Relative Zusammensetzung der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Temperatur und Bestrahlungszeit  $t$

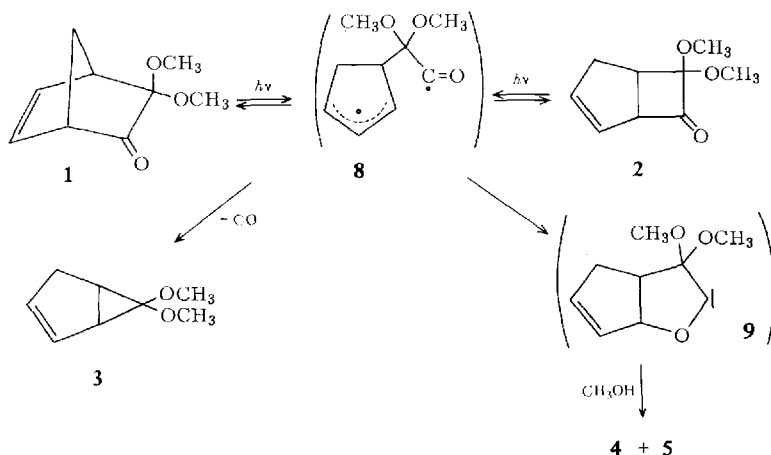
Bei der Bestrahlung von **1** in Methanol begünstigt eine Herabsetzung der Temperatur die Bildung des Isomerenpaares **4** und **5** und drängt gleichzeitig die Decarboxylierung von **1** zurück (Abbild. 3). Das Verhältnis **4** : **5** ist weitgehend zeit- und temperaturunabhängig und beträgt ca. 3 : 2.

<sup>23)</sup> P. Yates und L. Kilmurry, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1563 (1966); H. A. Staab und J. Ipaktschi, Chem. Ber. **101**, 1457 (1968).



Abbild. 3. Ausbeute an Isomergemisch (4 + 5) ——— und an reinem Isomeren 4 - - - - bei der Bestrahlung von 1 in Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ergibt sich für den Reaktionsverlauf folgendes Bild:



Die Einstrahlung in die  $n\pi^*$ -Bande von 1 oder 2 führt offenbar zu einem Bindungsbruch zwischen der Carbonylgruppe und dem Brücken-C-Atom im Sinne einer Typ I-Spaltung unter Bildung des durch die Allylresonanz stabilisierten Alkyl-Acyl-Radikalpaars 8. Diese Art der Reaktionseröffnung ist häufig bei  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen beobachtet worden<sup>1-3,24</sup>. 8 hat verschiedene Möglichkeiten zur Reaktion:

- Rekombination der Radikalstellen aus der einen oder anderen allylischen Grenzform zu 1 oder 2,
- Decarbonylierung und anschließende Cyclisierung zu 3,
- Bildung des Oxacarbens 9, das in Methanol unter Bildung der beiden Isomeren 4 und 5 abgefangen wird<sup>25</sup>.

<sup>24</sup> W. F. Erman und H. C. Kretschmar, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3842 (1967), und dort zitierte Literatur.

<sup>25</sup> N. J. Turro und R. M. Southam, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 545.



Im Gegensatz zu strukturanalogen Verbindungen<sup>1-4)</sup> wird ein weiterer Bindungsbruch unter Bildung von Cyclopentadien und Dimethoxyketen nicht beobachtet. Bei der Bestrahlung von **1** in Methanol gibt es auch keinen Hinweis für das mögliche Abfangprodukt des Dimethoxyketens, den Dimethoxyessigsäure-methylester<sup>26)</sup>.

Problematisch ist die Formulierung des Biradikals **8** als Zwischenprodukt. Eng damit verknüpft ist die Frage nach einem konzertierten oder zweistufigen Mechanismus der Isomerisierung zwischen **1** und **2**. Nun muß man in jedem Falle einzeln auf Grund der experimentellen Befunde entscheiden, ob der Reaktionsverlauf besser durch den einen oder den anderen mechanistischen Extremfall wiedergegeben wird. Im vorliegenden Falle neigen wir eher zur Formulierung der Reaktion über eine radikalische Zwischenstufe **8**, da diese offenbar eine endliche Lebensdauer hat und in einer energetischen Mulde liegt. Diese Annahme wird durch die verschiedenen chemischen Ausgänge aus **8** und durch die oben beschriebenen Temperatureffekte gestützt, in denen sich Energiebarrieren zwischen **8** und den Photoprodukten darlegen. Von **8** ausgehende Aktivierungsschwellen schließen aber einen strengen konzertierten Mechanismus aus.

Formal läßt sich diese Isomerisierung auch als photochemisch induzierte suprafaciale 1,3-sigmatrope Umlagerung formulieren und erinnert an die thermisch induzierte suprafaciale 1,3-sigmatrope Umlagerung, die *Berson* und *Nelson*<sup>27)</sup> an einem strukturanalogen Isomerenpaar beobachteten. Dabei wiesen sie eine Inversion des wandernden Zentrums nach. Die Tatsache, daß die Isomerisierung zwischen **1** und **2** über singulett-angeregte Spezies verläuft, ist zwar eine für diesen Reaktionsverlauf notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung.

Die übliche Entscheidung mit Hilfe der Konfigurationsstabilität eines beteiligten Chiralitätszentrums ist im vorliegenden Falle nicht möglich. Mit Sicherheit lassen sich allerdings aus den oben beschriebenen Lösungsmittel-Versuchen polare Zwischenstufen ausschließen.

Eine von *Quinkert* und Mitarbb.<sup>28)</sup> beim Oxacarbon beobachtete Erhaltung der Konfiguration schließt das Auftreten biradikalischer Zwischenstufen vom Typ **8** nicht aus. Unter der Voraussetzung, daß **8** den gleichen Multiplett-Zustand hat wie die singulett-angeregten ketonischen Spezies **1** und **2**, ist das über **8** formulierte Gleichgewicht von einem konzertierten Prozeß nicht zu unterscheiden und somit Stereoselektivität zu erwarten.

Aus den UV-Spektren (Abbild. 1) ist ersichtlich, daß **1** und **2** bei idealer Durchmischung etwa gleich große Lichtquanten mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit absorbieren. Dies ist eine günstige Voraussetzung für ein photostationäres Gleichgewicht. Tatsächlich wird im vorliegenden Falle ein solches Gleichgewicht beobachtet. Unabhängig davon, ob man von **1** oder **2** ausgeht, gelangt man nach längerer Bestrahlungsdauer zu einem temperaturabhängigen konstanten Verhältnis beider Isomeren (ca. 2,5 für **2** : **1** bei Raumtemperatur). Der Grund, weshalb hier ein solches Gleichgewicht

<sup>26)</sup> H.-D. Scharf, M. H. Feilen, W. Pinske und W. Droste, Chem. Ber., in Vorbereitung (1971).

<sup>27)</sup> J. A. Berson und G. L. Nelson, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1096 (1970).

<sup>28)</sup> G. Quinkert, G. Cimbollek und G. Buhr, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4573.

beobachtet werden kann, obwohl die gemeinsame Zwischenstufe **8** einen chemischen Ausgang hat, sehen wir darin, daß die Aktivierungsschwelle von **8** nach **3** höher sein muß als von **8** nach **1** oder **2**. Dies erscheint plausibel, da im Falle der Decarbonylierung eine weitere  $\sigma$ -Bindung gespalten werden muß, während für die Bildung von **1** oder **2** lediglich die entsprechenden Umordnungsenergien aufgebracht werden müssen. Die oben erwähnten Temperatureffekte stützen diese Annahme. Die bei tieferer Temperatur beobachtete Verschiebung des Verhältnisses von **3** : **2** zugunsten von **2** ist dann die Folge einer relativen Erhöhung der Aktivierungsschwelle zwischen **8** und **3** durch Schwingungsrelaxation von **8**. Da sich die Moleküle in diesem Falle in **2** anreichern, muß man schließen, daß die Schwelle von **8** nach **2** kleiner sein muß als zwischen **8** und **3**.

Für die Einstellung photostationärer Gleichgewichte zwischen isomeren  $\beta,\gamma$ -unge-sättigten Ketonen gibt es mehrere Literaturbeispiele<sup>24, 29)</sup>. Allerdings wurde bisher diese Beobachtung in der Dehydronorcampher-Reihe noch nicht gemacht. Vielmehr wurde angenommen, daß Verbindungen vom Typ **1** irreversibel zu Folgeprodukten reagieren<sup>1)</sup>.

Weder die Photoisomerisierung zwischen **1** und **2** noch die Photodecarbonylierung zu **3** wird durch Triplett-Quencher wie Pentadien-(1,3) (Piperylen) und Cyclohexadien-(1,3) oder durch Triplett-Sensibilisatoren wie Aceton und Benzophenon beeinflusst<sup>30)</sup>. In Übereinstimmung mit Untersuchungen von *Ipaktschi*<sup>31)</sup> am Dehydronorcampher und analogen Verbindungen ist deshalb ein angeregter Singulett-Zustand der Ketone **1** und **2** für die Reaktion wahrscheinlich.

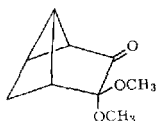
Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit und dem *Amt für Wissenschaft und Forschung des Landes NRW* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

## Beschreibung der Versuche

*Allgemeines:* Die photochemischen Reaktionen wurden mit Quecksilber-Hochdrucklampen HPK 125 der Fa. Philips in Bestrahlungsapparaturen aus Pyrex-Glas durchgeführt. Für die Tieftemperaturbestrahlungen wurde der Ultra-Kryomat K 90 SW (Meßgeräte-Werk Lauda) verwendet. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden, soweit nicht anders angegeben, mit dem Kernresonanzgerät Varian T-60 gemessen; die  $\tau$ -Werte sind auf TMS als internen Standard bezogen. Dabei betrug die Konzentration der Meßlösungen ca. 50 mg/0,5 ccm. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente der Leitz-Gitterspektrograph, Modell III G. Die UV-Spektren

<sup>29)</sup> G. Büchi und E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4333 (1960); P. E. Eaton, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3695; R. L. Cargill, M. E. Beckham, A. E. Siebert und J. Dorn, J. org. Chemistry **30**, 3647 (1965).

<sup>30)</sup> Die Sensibilisierung der Reaktion mit Acetophenon führt zu einem weiteren Photoprodukt, bei dem es sich wahrscheinlich um das durch 1,2-Acylverschiebung<sup>32)</sup> entstandene Keton



handelt.

<sup>31)</sup> J. *Ipaktschi*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2153; J. *Ipaktschi*, Sitzung des Dechema-Arbeitsausschusses „Photochemische Reaktionen“, Frankfurt 18. 2. 1971.

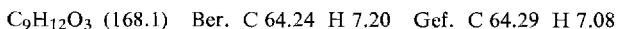
<sup>32)</sup> J. *Ipaktschi*, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3179.

wurden mit dem Spektralphotometer Varian Cary 14 aufgenommen. Zur analytischen Gaschromatographie diente ein Gaschromatograph der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5750 B. Dabei kamen zwei GC-Säulen zur Anwendung:

1. 6 Ft. 10 P. XE 60-CHROM WAW/DMCS 80—100 M
2. 6 Ft. 10 P. SE 30-CHROM WAW/DMCS 80—100 M

Die säulenchromatographische Trennung bzw. Reinigung der Reaktionsgemische wurde mit Kieselgel (0.2–0.5 mm) der Fa. Merck durchgeführt. — Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

**6.6-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(7) (2):** Eine Lösung von 16.8 g (0.1 Mol) **6.6-Dimethoxy-bicyclo[2.2.1]hepten-(2)-on-(5) (1)** in 120 ccm Äther wird 15 Stdn. bei  $-50^{\circ}$  unter Durchperlen von  $N_2$  bestrahlt. Danach wird das Reaktionsgemisch i. Vak. über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Die bei  $92-94^{\circ}/12$  Torr siedende Fraktion ist ein Isomerenmisch aus etwa gleichen Teilen von **1** und **2**. Die weitere Trennung dieser beiden Isomeren erfolgt chromatographisch an Kieselgel ( $2.5 \times 50$ -cm-Säule) mit 3proz. Essigester in Benzol. Der Durchlauf wird in Fraktionen von 15 ccm aufgefangen und gaschromatographisch untersucht (Säule: 6 Ft. 10 P. XE 60-CHROM WAW/DMCS 80—100 M). Das Isomere **2** wird als erste Verbindung von der Säule eluiert. Sdp.<sub>10</sub>  $93^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4740, Ausb. 1.4 g (8.3%).



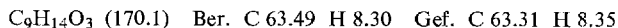
IR (Film): 3050 (=CH), 2940 (—CH), 2830 (OCH<sub>3</sub>), 1780 (C=O), 1603 (C=C), 1070 (C—O—C), 690/cm (=CH-Wagging).

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  344, 331, 320 nm ( $\epsilon$  116, 143, 115).

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 2-H oder 3-H m  $\tau$  4.63 (1H), 2-H oder 3-H m 4.35 (1H), 1-H m 6.17 (1H), 5-H td 7.15 (1H) mit  $J_{1,5} = J_{4',5} = 8$  Hz,  $J_{4,5} = 2.5$  Hz, 4-H und 4-H' m 7.80—7.37 (2H), *endo*-OCH<sub>3</sub> s 6.90 (3H), *exo*-OCH<sub>3</sub> s 6.81 (3H).

Massenspektrum:  $m/e$  140 (M<sup>+</sup> — CO) (100%), (M<sup>+</sup> — CO — OCH<sub>3</sub>) (73%), (M<sup>+</sup> — 75) (46%), (M<sup>+</sup> — 102) (41%), (M<sup>+</sup> — 103) (37%), (M<sup>+</sup> — 109) (98%).

**6.6-Dimethoxy-bicyclo[3.2.0]heptanon-(7) (2a):** Eine Lösung von 2 g (12 mMol) **2** in 50 ccm absol. Methanol wird unter Verwendung von 0.2 g vorhydriertem Kontakt (5% Pd/Aktivkohle) katalytisch hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Methanols im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub>  $90^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4585, Ausb. quantitativ.

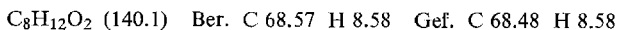


IR (kapillar): 2940, 2860 (—CH), 2830 (OCH<sub>3</sub>), 1780 (C=O), 1050/cm (C—O—C).

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  322, 332, 343 nm ( $\epsilon$  42, 50, 38).

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H m  $\tau$  6.70—6.30 (1H), *exo*-OCH<sub>3</sub> s 6.60 (3H), *endo*-OCH<sub>3</sub> s 6.67 (3H), 5-H m 7.20—6.85 (1H), 2-H bis 4-H m 8.65—7.70 (6H).

**6.6-Dimethoxy-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (3):** Eine Lösung von 16.8 g (0.1 Mol) **1** in 120 ccm absol. Äther wird ca. 80 Stdn. bei  $-50^{\circ}$  unter Durchperlen von  $N_2$  bestrahlt. Danach ist **1** gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die Reaktionslösung wird destillativ über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen i. Vak. aufgearbeitet. Das während der Bestrahlung entstehende Kohlenmonoxid wurde mit Hilfe einer Orsat-Apparatur nachgewiesen. Sdp.<sub>10</sub>  $42^{\circ}$ ,  $n_D^{20}$  1.4560, Ausb. 12 g (86%).



IR (kapillar): 3030 (=CH), 2970, 2910, 2880, 2815 (—CH), 1590 (C=C), 1115, 1045 (C—O—C), 745, 707/cm (=CH-Wagging).

220-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 3-H oder 2-H m τ 4.48 (1 H), 3-H oder 2-H m 4.55 (1 H), 1-H d 7.87 (1 H) mit  $J_{1,5} = 7$  Hz, 5-H t 8.26 (1 H) mit  $J_{1,5} = J_{4',5} = 7$  Hz und  $J_{4,5} = 2.5$  Hz; 4-H' und 4-H AB-System mit  $J_{4,4'} = 17$  Hz, A-Teil: 4-H' 7.50 (1 H) mit  $J_{4',5} = 7$  Hz, B-Teil: 4-H 7.71 (1 H), *endo*-OCH<sub>3</sub> s 6.88 (3 H), *exo*-OCH<sub>3</sub> s 6.78 (3 H).

*endo*- und *exo*-3,4,4-Trimethoxy-2-oxa-bicyclo[3.3.0]octen-(7) (**4** und **5**): Eine Lösung von 33.6 g (0.2 Mol) **1** in 200 ccm absol. Methanol wird 350 Stdn. bei -50° unter Durchperlen von N<sub>2</sub> bestrahlt. Danach ist **1** gaschromatographisch nicht mehr nachzuweisen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen i. Vak. destilliert. Die bei 100–110°/12 Torr siedende Fraktion ist in ca. 85proz. Reinheit das Gemisch der beiden Isomeren **4** und **5**, die im Verhältnis 3 : 2 zueinander vorliegen. Sdp.<sub>12</sub> 100–110°, Ausb. 16 g (41%).

Eine präparative Trennung der beiden Isomeren ist nur unter mehr oder weniger großem Substanzverlust möglich. Durch mehrmalige sorgfältige Vakuumdestillation über eine Füllkörper-Kolonnen erhält man die beiden Isomeren **4** und **5** in ca. 80–90proz. Reinheit. Die mit **5** angereicherte Fraktion wird mit der gleichen Menge absol. Methylcyclohexan versetzt und nach Zugabe eines Impfkristalls mehrere Tage bei -20° aufbewahrt. Dabei kristallisiert die Hauptmenge an reinem **5** aus. Man filtriert noch in der Kälte ab und wäscht die Kristalle mit wenig eiskaltem Methylcyclohexan. Ein Impfkristall von **5** sowie eine reine Probe von **4** wurden gaschromatographisch aus den mit den entsprechenden Isomeren angereicherten Fraktionen isoliert.

*endo*-Isomeres **4**: Sdp.<sub>10</sub> 104°,  $n_D^{20}$  1.4698.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (200.1) Ber. C 59.98 H 8.06 Gef. C 59.75 H 7.90

IR (CCl<sub>4</sub>): 3050 (=CH), 2940, 2830 (-CH), 1615 (C=C), 1160, 1095, 1040 (C-O-C), 705/cm.

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7-H und 8-H m τ 4.23 (2H), 1-H d 4.83 (1H) mit  $J_{1,5} = 8$  Hz, 3-H s 5.14 (1H), OCH<sub>3</sub> s 6.81 (3H), OCH<sub>3</sub> s 6.80 (3H), OCH<sub>3</sub> s 6.88 (3H), 5-H, 6-H, 6-H' m 7.0–8.0 (3H).

*exo*-Isomeres **5**: Schmp. 41°.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (200.1) Ber. C 59.98 H 8.06 Gef. C 59.80 H 8.00

IR (CCl<sub>4</sub>): 3050 (=CH), 2940, 2830 (-CH), 1615 (C=C), 1150, 1095, 1050 (C-O-C), 717/cm.

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7-H und 8-H m τ 4.27 (2H), 1-H d 4.70 (1H) mit  $J_{1,5} = 8$  Hz, 3-H s 5.15 (1H), OCH<sub>3</sub> s 6.68 (3H), OCH<sub>3</sub> s 6.90 (3H), OCH<sub>3</sub> s 6.93 (3H), 5-H, 6-H, 6-H' m 7.0–8.0 (3H).

Cyclopenten-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (**6a**): In eine Lösung von 2.8 g (0.02 Mol) **3** in 100 ccm absol. Methylenchlorid wird bei -78° ein trockener HCl-Strom geleitet. Dabei färbt sie sich blutrot. Wenn die Lösung mit HCl gesättigt ist, beläßt man sie noch ca. 2 Stdn. bei -78° und taut sie dann auf. Der überschüssige Chlorwasserstoff wird mit N<sub>2</sub> aus der Lösung ausgetrieben, wobei sich die Lösung grauschwarz färbt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 53° (Lit.<sup>20</sup>): Sdp.<sub>12</sub> 52°, Ausb. 2.0 g (79%).

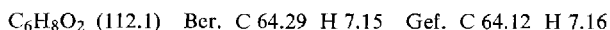
C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (126.1) Ber. C 66.68 H 8.00 Gef. C 66.40 H 8.02

IR (CCl<sub>4</sub>): 3070 (=CH), 2950, 2860 (-CH), 1735 (C=O), 1175, 1195/cm (C-O-C).

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2-H und 3-H m τ 4.35–3.90 (2H), 1-H m 6.60–6.18 (1H), OCH<sub>3</sub> s 6.34 (3H), 4-H bis 5-H m 8.10–7.30 (4H).

*Vergleichssynthese für 6a*: Cyclopenten-(2)-carbonitril-(1) wurde aus Cyclopenten-(2)-yl-chlorid<sup>33)</sup> nach *Buu-Hoi*<sup>20)</sup> erhalten. Da das Nitril nach zweimaliger Destillation über einer 40-cm-Vigreux-Kolonne noch stark verunreinigt war, wurde das Destillat säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel/CHCl<sub>3</sub>). Das Nitril wurde anschließend nach *Hanack* und *Schneider*<sup>20)</sup> zu **6a** verseift.

*Isomerengemisch aus Cyclopenten-(2)- und Cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) (6 und 7)*: Eine Lösung von 5.6 g (0.04 Mol) **3** in 130 ccm Dioxan wird mit 30 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach ist **3** gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar. Die Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer abgedampft, der Rückstand mit 30 ccm Wasser und 30 ccm 1*n* NaOH versetzt und vom Ungelösten abfiltriert. Das Filtrat wird 2 mal mit 10 ccm Äther extrahiert, die Äther-Phasen werden verworfen. Die wäßrige Schicht wird mit konz. Salzsäure unter Umschütteln angesäuert und dann 4 mal mit 30 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers wird das zurückbleibende Gemisch der beiden isomeren Säuren destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 108°, Ausb. 2.0 g (45%).



IR (CCl<sub>4</sub>): 2950, 2650 (—OH), 1705 (C=O), 1412, 1293, 1233, 940/cm.

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Überlagerung der Spektren von **6** und **7**.

**6**: Das Spektrum stimmt bis auf das Signal für das Säureproton bei  $\tau$  —2.10 mit dem von **6a** (ohne OCH<sub>3</sub>) überein.

**7**: —CH=CH— s  $\tau$  4.30 (2H), 1-H, 2-H, 5-H m 7.55—6.65 (5H).

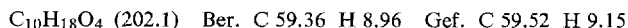
*Isomerengemisch aus Cyclopenten-(2)- und Cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1)-[4-chlorbutylester] (6b und 7b)*: 7 g (50 mMol) **3** in 90 ccm Tetrahydrofuran werden mit 30 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure 20 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 3 mal mit 100 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Äther-Phasen über MgSO<sub>4</sub> wird der Äther im Rotationsverdampfer abgedampft und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Die zwischen 150 und 155° siedende Fraktion wird anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel/Essigester) gereinigt. Das Isomerengemisch aus **6b** und **7b** ist dann nach erneuter Destillation analysenrein. Sdp.<sub>10</sub> 152°, Ausb. 3 g (ca. 30%).



IR (CCl<sub>4</sub>): 3070 (—CH), 2950, 2860 (—CH), 1730 (C=O), 1170/cm (C—O—C).

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Man erkennt die Signale der zugrunde liegenden Säuren **6** und **7** wieder. OCH<sub>2</sub>— m  $\tau$  5.8 (2H), ClCH<sub>2</sub>— m 6.35 (2H), —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>— (5) 8.1 (4H).

*exo-3.4.4-Trimethoxy-2-oxa-bicyclo[3.3.0]octan (5a)*: Eine Lösung von 5 g (25 mMol) **5** in 50 ccm absol. Methanol wird unter Verwendung von 0.5 g Kontakt (10% Pd/Aktivkohle) katalytisch hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen des Methanols im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 117°, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4616, Ausb. 2 g (ca. 40%).



IR (kapillar): 2970, 2845 (—CH), 1440 (—CH<sub>2</sub>—), 1000—1150/cm (C—O—C).

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3-H s  $\tau$  5.20 (1H), 1-H m 5.5—5.1 (1H), OCH<sub>3</sub> s 6.60 (3H), OCH<sub>3</sub> s 6.68 (3H), OCH<sub>3</sub> s 6.70 (3H), 5-H t 7.30 (1H) mit  $J_{1,5} = J_{5,6'} = 8$  Hz, 6-H bis 8-H m 8.7—7.7 (6H).

<sup>33)</sup> Organic Syntheses, Coll. Vol. IV, S. 238ff., John Wiley & Sons, Inc., New York 1963.

3-Methoxy-2-oxa-bicyclo[3.3.0]octanon-(4) (**5b**): Eine Suspension von 2 g **5a** in 20 ccm verd. Schwefelsäure wird bei 50° solange gerührt, bis **5a** gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Dann wird das Reaktionsgemisch 3 mal mit 50 ccm Äther extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten Äther-Phasen über MgSO<sub>4</sub> wird der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>12</sub> 92°, Ausb. 500 mg (32%).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (156.1) Ber. C 61.50 H 7.75 Gef. C 61.57 H 7.88

IR (kapillar): 2950, 2870, 2835 (–CH), 1770 (C=O), 1045 (C–O–C), 800/cm.

60-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1-H m τ 5.00 (1H), 3-H s 5.34 (1H), OCH<sub>3</sub> s 6.52 (3H), 5-H m 7.1 (1H), 6-H bis 8-H m 8.6 – 7.7 (6H).

2,4-Dinitro-phenylhydrazon **5c**: Schmp. 189° (aus Äthanol).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (350.1) Ber. C 51.42 H 5.18 Gef. C 51.35 H 4.92

Zu *Abbild. 2*: Je eine Lösung von 5 g **1** in 115 ccm absol. Methylcyclohexan wird unter Durchperlen von N<sub>2</sub> bei –50° und bei Raumtemp. bestrahlt. In Abständen von 15 Min. werden den Reaktionslösungen Proben entnommen und gaschromatographisch untersucht (GC-Säule: 6 Ft. 10 P. XE 60-CHROM WAW/DMCS, Säulentemp. 150°). Der Verlauf der Photolyse wird über einen Zeitraum von 15 Stdn. verfolgt. Die Auswertung der Gaschromatogramme geschieht zeichnerisch, indem das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite der einzelnen Peaks bestimmt wird.

Zu *Abbild. 3*: Je eine Lösung von 10 g **1** in 120 ccm absol. Methanol wird unter Durchperlen von N<sub>2</sub> bei –70°, –55°, –30°, –10° und bei Raumtemp. solange bestrahlt, bis **1** gaschromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Die in *Abbild. 3* angegebenen Ausbeuten resultieren aus der zeichnerischen Auswertung der entsprechenden Gaschromatogramme (GC-Säule: 6 Ft. 10 P. SE 30-CHROM WAW/DMCS, Säulentemperatur 160°).

[176/71]