

Junes Ipaktschi

Photochemie  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone, IV<sup>1)</sup>

## Photoisomerisierung von Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-on-(2)-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 6. Dezember 1971)

Bei der Photolyse der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone **1**, **5** und **11** wird aus dem singulett-angeregten  $n-\pi^*$ -Zustand eine [1.3]-sigmatrope Acylwanderung zu den Cyclobutanonen **2**, **7** und **13** beobachtet. Bei der durch Aceton sensibilisierten Belichtung erfolgt dagegen eine aus einem triplett-angeregten Zustand ausgelöste [1.2]-Acylwanderung, die zu den Cyclopropylketonen **3**, **10** und **20** führt. Der Vergleich mit den entsprechenden Reaktionen von **25a** und **b** zeigt, daß dieser zweite Reaktionstyp aus dem  $^3(\pi-\pi^*)$ -Zustand erfolgt. Mögliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

Photochemistry of  $\beta,\gamma$ -Unsaturated Ketones, IV<sup>1)</sup>

Photoisomerisation of Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one and Related Compounds

In the photolysis of the  $\beta,\gamma$ -unsaturated ketones **1**, **5** and **11** a [1.3]-sigmatropic shift of the acyl group produces the cyclobutanones **2**, **7** and **13** via the singlet excited  $n-\pi^*$  states. Sensibilisation of the photolysis by acetone induces a [1.2]-acyl shift via the triplet excited state and yields the cyclopropylketones **3**, **10** and **20**. By comparison with the corresponding reactions of compounds **25a** and **b** it is shown that the second reaction type demands the  $^3(\pi-\pi^*)$  state. Possible reaction mechanisms are discussed.

Ausgehend von den Untersuchungen über intramolekulare Wechselwirkung zwischen Mehrfachbindungen<sup>2)</sup> haben wir uns mit den photochemisch induzierten Reaktionen von  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen beschäftigt. Daß hier zumindest im angeregten Zustand eine homokonjugative Wechselwirkung zwischen der isolierten C=C-Doppelbindung und der Carbonylgruppe besteht, ist besonders anhand der UV-spektroskopischen Daten<sup>3)</sup> sowie der Ergebnisse der „chiroptischen“ Untersuchungen von Norbornen-(5)-on-(2) (**1**) und seiner Derivate mehrfach gezeigt worden<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: J. Ipaktschi, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 3179.

<sup>2)</sup> H. A. Staab, J. Ipaktschi und A. Nissen, Chem. Ber. **104**, 1182 (1971).

<sup>3)</sup> H. Labhart und G. Wagnière, Helv. chim. Acta **42**, 2219 (1959); J. N. Murrell, The Theorie of the Electronic Spectra of Organic Molecules, S. 167, Wiley, New York, N. Y. 1963.

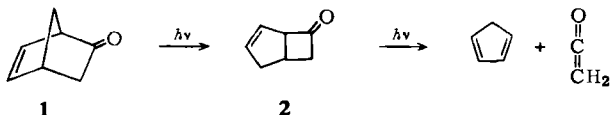
<sup>4)</sup> D. E. Bays, R. C. Cookson und S. MacKenzie, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 215; A. Moskovitz, K. Mislow, M. A. W. Glass und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1945 (1962). Über Photoelektronen-spektroskopische Daten der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone siehe: D. Chadwick, D. C. Frost und L. Weiter, ebenda **93**, 4962 (1971).

Lichtinduzierte Umwandlungen  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone waren bereits Gegenstand der Untersuchung. Bei der UV-Bestrahlung einiger Vertreter dieser Stoffklasse in Lösung wurden je nach Substanz unterschiedliche Reaktionstypen beschrieben: Decarbonylierung<sup>5)</sup>, Keten-Fragmentierung<sup>6)</sup>, Oxa-carben-Bildung<sup>7)</sup>, allylische Wanderung der Acylgruppe<sup>8)</sup>, Isomerisierung zu Cyclopropylketonen<sup>9)</sup> und Photoreduktion der C=C-Doppelbindung<sup>10)</sup>.

In dieser Arbeit berichten wir über Ergebnisse der Photolyse von **1**, Spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen-(5')]-on-(2') (**5**) und 7-Isopropyliden-norbornen-(5)-on-(2) (**11**) sowie einiger verwandter Systeme.

## Ergebnisse

*Schenck* und *Steinmetz*<sup>6a)</sup> beobachteten bei der UV-Bestrahlung von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln eine quantitative Fragmentierung zu Cyclopentadien und Keten. Eine spätere Untersuchung von *Schuster* und Mitarbb.<sup>11)</sup> zeigte, daß zuerst eine Umwandlung von **1** zu Bicyclo[3.2.0]hepten-(2)-on-(7) (**2**) stattfindet, das dann im Verlaufe der weiteren Photolyse zu Keten und Cyclopentadien fragmentiert.



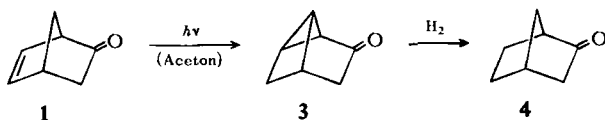
Die Photolyse einer 0.03 *m* Lösung von **1** in Aceton mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner liefert nach 4 Stdn. und destillativer Aufarbeitung an Stelle von **2** mit 75% Ausbeute ein neues Photoprodukt **3**, bei welchem es sich nach Ausweis des Massenspektrums um ein Isomeres von **1** handelt.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekel-Peak (*m/e* 108) als stärkstes Fragment das Ion ( $M - \text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ )<sup>+</sup>. Im IR-Spektrum fehlt eine C=C-Schwingung, und die Carbonylabsorption erscheint bei 1725/cm. Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist auf ein gesättigtes Ringsystem hin und zeigt stark aufgespaltene Absorptionen zwischen  $\tau$  7.0 und 8.9.

Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C) nimmt **3** ein Mol Wasserstoff auf und geht quantitativ in eine Verbindung über, die durch Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe als Bicyclo[2.2.1]heptanon-(2), Norcampher (**4**), identifiziert werden

- <sup>5)</sup> *P. Dowd* und *K. Sachdev*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 715 (1967); *J. E. Starr* und *R. H. Eastman*, *J. org. Chemistry* **31**, 1393 (1966).
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> *G. O. Schenck* und *R. Steinmetz*, *Chem. Ber.* **96**, 520 (1963); <sup>6b)</sup> *R. K. Murray jr.* und *H. Hart*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 4995; <sup>6c)</sup> *J. Ipaktschi*, ebenda **1969**, 215.
- <sup>7)</sup> *W. F. Erman*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3828 (1967); *H. D. Scharf* und *W. Küsters*, *Chem. Ber.* **104**, 3016 (1971).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> *R. G. Carlson* und *D. E. Henton*, *Chem. Commun.* **1969**, 674; <sup>8b)</sup> *L. A. Paquette* und *G. v. Meehan*, *J. org. Chemistry* **34**, 450 (1969), dort weitere Literaturhinweise.
- <sup>9)</sup> *P. A. Knott* und *J. M. Mellor*, *Tetrahedron Letters* [London] **1970**, 1829; *K. Kojima*, *K. Sakai* und *K. Tanahe*, ebenda **1969**, 1825, siehe ebenfalls Zit. <sup>8b)</sup>.
- <sup>10)</sup> *R. L. Cargill*, *J. R. Damewood* und *M. M. Cooper*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1330 (1966); *P. S. Engel* und *H. Ziffer*, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 5181.
- <sup>11)</sup> *D. I. Schuster*, *M. Axelrod* und *J. Auerbach*, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1911.

konnte. Danach ist dem Photolyse-Produkt von **1** in Aceton die Struktur des Tricyclo-[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptanons-(3) (**3**) zuzuschreiben<sup>12)</sup>. **3** ist durch eine [1.2]-Acylwanderung entstanden.



### Photolyse von **5**

Das zu **1** analoge **5** wurde durch Cycloaddition von Spiro[2.4]heptadien-(4.6) an  $\alpha$ -Chlor-acrylnitril und anschließende Hydrolyse mit KOH in Dimethylsulfoxid hergestellt. Direkte Photolyse einer 0.06 *m* Lösung von **5** in Äther oder Benzol bei Raumtemperatur mit Licht der Wellenlänge  $> 290 \text{ m}\mu$  ergab nach 7 Stdn. neben Spiro[2.4]heptadien und weiteren z. T. decarbonylierten Produkten nach der destillativen Trennung mit 52% Ausbeute ein einheitliches Produkt, dessen Massenspektrum und Elementaranalyse es als  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  ausweisen und dem wir die Struktur **7** zuordnen.

In Übereinstimmung mit dieser Struktur sind die spektroskopischen Daten: Das IR-Spektrum weist eine für Vierring-Ketone charakteristische Absorption bei  $1780/\text{cm}$  auf; das UV-Spektrum (in Cyclohexan) zeigt für den  $n\text{-}\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}}$  318 nm ( $\epsilon$  165), 308 (250) und 296 (225) mit den für  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigte Ketone typischen Extinktionen<sup>3,4)</sup>. Im Protonenresonanzspektrum von **7** wird für die olefinischen Protonen ein Multiplett zwischen  $\tau$  4.40 und 4.68, für 1-H ein Multiplett zentriert um  $\tau$  5.65, zwei weitere Gruppen von Multipletts bei  $\tau$  6.68 bis 7.75 für  $6\text{-H}_{\text{endo}}$ ,  $6\text{-H}_{\text{exo}}$ , 5-H und bei  $\tau$  8.85 bis 9.42 für die vier Cyclopropanprotonen registriert.

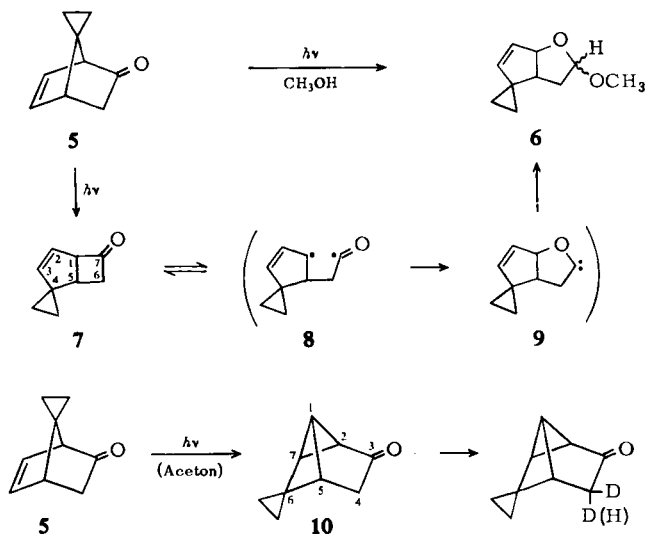
Die Ausbeute an **7** bei der Photolyse von **5** ist abhängig von der eingestrahnten Wellenlänge und dem Solvens. Die höchste Ausbeute erreicht man in Äther oder Benzol unter Verwendung eines Quecksilber-Hochdruckbrenners mit Pyrex-Filter als Lichtquelle. Bei kürzeren Wellenlängen wird infolge der Weiterreaktion von **7** bis zu 80% Spiro[2.4]heptadien-(4.6) erhalten. Das bei dieser Photofragmentierung gebildete Keten wurde nicht bestimmt.

In protischen Lösungsmitteln, wie z. B. Methanol, erhält man bei längerer Einstrahlung mit  $\lambda > 290 \text{ nm}$  das Methanol-Additions-Produkt **6**. Dieses ist wahrscheinlich durch Photoisomerisierung von **7** zum „Oxa-carben“ **9** entstanden<sup>13)</sup>.

Die Photolyse von **5** wurde ebenfalls in Aceton (0.02 *m*, 30°) mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner durchgeführt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war nach etwa 4 Stdn. ein quantitativer Umsatz erzielt. Destillative Trennung des Photolyse-Gemisches ergab mit 70% Ausbeute ein einheitliches Produkt, für das die erwartete Struktur **10** durch spektroskopische Daten gesichert ist.

<sup>12)</sup> Diese Verbindung wurde kürzlich auf einem anderen Weg synthetisiert; siehe *R. K. Lustgarten*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1275 (1971).

<sup>13)</sup> Über eine ähnliche Reaktion wurde kürzlich von *H. D. Scharf* und *W. Küsters*<sup>7)</sup> berichtet.



Entsprechend zu 3 zeigt das IR-Spektrum von 10 die Carbonylbande bei 1730/cm. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist neben einem breiten Quartett bei  $\tau$  6.75 bis 6.85 und einem Multipllett zwischen  $\tau$  7.3 und 7.52, das wir 1-H und 5-H zuordnen, für 2-H, 7-H, 4- $\text{H}_{\text{endo}}$  und 4- $\text{H}_{\text{exo}}$  ein weiteres Multipllett zwischen  $\tau$  7.6 und 8.4 auf. Die Protonen des Spirocyclopropan-Ringes ergeben eine stark aufgesplattene Absorption zwischen  $\tau$  9.06 und 10.05. Durch einen basenkatalysierten H/D-Austausch (NaOD/ $\text{D}_2\text{O}$  in Tetrahydrofuran unter Rückfluß) ließen sich die beiden Methylen-Protonen neben der Carbonylgruppe gegen Deuterium ersetzen (nach 7 Tagen 4- $\text{H}_{\text{exo}}$  zu etwa 85% und 4- $\text{H}_{\text{endo}}$  zu 45%). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum blieben im Vergleich mit nicht deuteriertem 10 die Signale für 1-H und die Protonen des Spirocyclopropan-Ringes unverändert; das 5-H-Signal wird zu einem quasi-Triplett bei  $\tau$  7.4 vereinfacht, 2-H und 7-H treten ebenfalls als Multipllett bei  $\tau$  8.05 hervor. Es ist auffallend, daß 1-H durch den entschirmenden Einfluß der Carbonylgruppe und des Spiro-Dreiringes bei besondens niedrigem  $\tau$ -Wert erscheint<sup>14)</sup>.

Während bei der Bestrahlung von 0.02 *m* 5 in Aceton 10 als Photoisomerisierungsprodukt gebildet wird, erhält man in ca. 0.3 *m* Lösung neben 10 bis zu 15% 7. Diese Konzentrationsabhängigkeit der Photolyse läßt vermuten, daß die [1.2]-Acylwanderung 5  $\rightarrow$  10 durch eine Energieübertragung von Aceton auf 5 und die Bicyclo[3.2.0]-heptenon-Bildung ([1.3]-Acylwanderung) durch die direkte Energieaufnahme von 5 aus einem singulett-angeregten Zustand ausgelöst wird. Diese Annahme ließ sich durch Verwendung von Piperlylen als „Quencher“ stützen. Während Piperlylen ( $E_T = 56.9$  kcal/Mol)<sup>15)</sup> auf die Umwandlung 5  $\rightarrow$  7 keinen Einfluß ausübte, wurde die Reaktion 5  $\rightarrow$  10 durch Zugabe von Piperlylen (0.14 *m*) vollständig unterbunden.

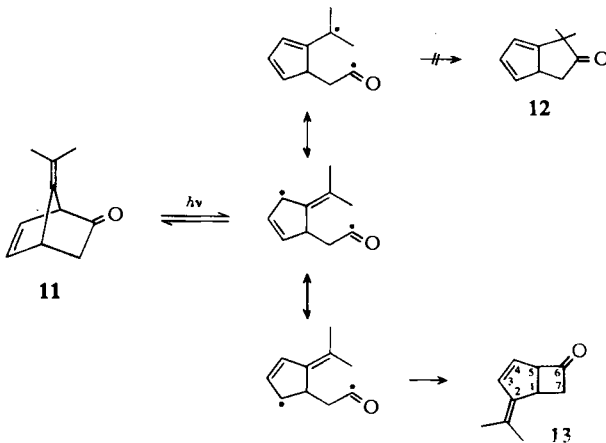
<sup>14)</sup> Diese Zuordnung läßt sich durch Verwendung von  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  als Verschiebungsreagens stützen. Besonders hohen entschirmenden Effekt beobachtet man für 2-H und 1-H.

<sup>15)</sup> A. A. Lamola und N. J. Turro, Energy Transfer and Organic Photochemistry, S. 102, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto 1969.

Es ist zu erwähnen, daß **7** sich durch Photolyse in Aceton in **10** umwandeln ließ. Da jedoch diese Reaktion eine kleinere Quanten-Ausbeute als die direkte Isomerisierung **5** → **10** besitzt, wird **7** als Zwischenprodukt der Reaktion **5** → **10** ausgeschlossen.

### Zum Mechanismus der Photoreaktionen von **1** und **5**

Löschversuche mit Piperülen sowie die eingestrahelten Wellenlängen zeigen, daß die [1.3]-Acylwanderungen aus einem singulett-angeregten  $n-\pi^*$ -Zustand ausgelöst werden. Die meisten bis jetzt beobachteten Isomerisierungen dieser Art wurden in der Literatur<sup>8)</sup> mit einem resonanzstabilisierten Acyl/Allyl-Diradikal als Zwischenprodukt beschrieben. Während eine solche  $\alpha$ -Spaltung bei der Photolyse von Isomesityloxid<sup>16)</sup> und 2.3.3-Trimethyl-penten-(1)-on-(4)<sup>17)</sup> durch Isolierung der verschiedenen Radikal-Rekombinationsprodukte anzunehmen ist, muß man auch eine symmetrieeerlaubte<sup>18)</sup>, suprafaciale [1.3]-Wanderung der Acylgruppe aus dem singulett-angeregten Zustand in Betracht ziehen. Einen Hinweis auf den synchronen Mechanismus glauben wir aus den Belichtungsergebnissen des 7-Isopropyliden-norbornenons (**11**) (s. unten) zu entnehmen. Würde hier durch die Homolyse ein Pentadienyl-System als Zwischenstufe entstehen, so dürfte man die beiden Produkte **12** und **13** erwarten. **12** konnte jedoch in dem Photolysegemisch nicht nachgewiesen werden.

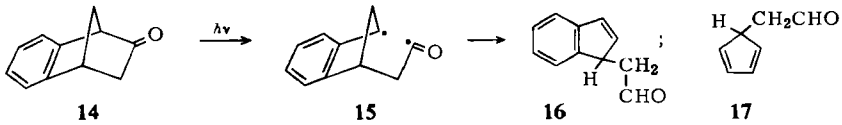


Gegen das Auftreten radikalischer Zwischenprodukte spricht die Beobachtung, daß bei der Photolyse von **1** keine Wasserstoffwanderung aus der sterisch günstigen 7-Stellung unter Bildung des Aldehyds **17** beobachtet wird. Dagegen stabilisiert sich das durch Bestrahlung (Pyrex-Filter) von Benzonorbornenon (**14**) in Äther als Zwischenprodukt gebildete Acyl/Benzyl-Radikalpaar **15** bevorzugt durch Wasserstoffverschiebung zu **16**.

<sup>16)</sup> N. C. Yang und D. M. Thap, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3671.

<sup>17)</sup> E. F. Kiefer und D. A. Carlson, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1617.

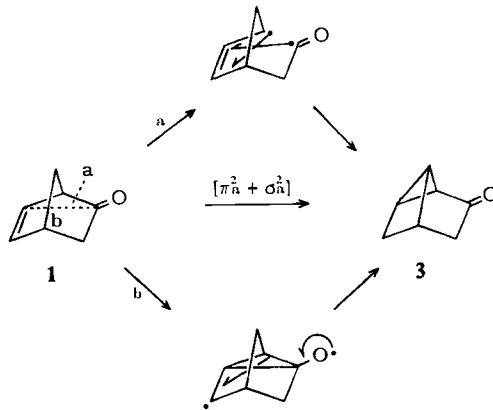
<sup>18)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).



Wenn überhaupt als erster Schritt der Photolyse  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone unter den Bedingungen der Singulett-Anregung eine Homolyse der C(1)–C(2)-Bindung erfolgt, sollten die gebildeten Zwischenprodukte von kurzer Lebensdauer sein. Ein konzentrierter Verlauf der [1.3]-Acylwanderung aus dem  $n-\pi^*$ -Singulett-Zustand wurde kürzlich durch Jeger et al.<sup>19)</sup> bei der Photolyse von 3-Acetyl-1.2.3-trimethyl-cyclopenten-(1) nachgewiesen.

Die durch Bestrahlung von **1**, **5** und **11** in Aceton ( $E_T$  ca. 80 kcal/Mol)<sup>20)</sup> unter [1.2]-Acylwanderung erfolgten Isomerisierungen zu Cyclopropylketonen **3**, **10** und **20** (s. unten) lassen einen ähnlichen Mechanismus wie bei den analogen „Bis-vinyl-methan-vinylcyclopropan-Umlagerungen“<sup>21)</sup> bei 1.4-Dienen vermuten. Hier ist neben zwei Reaktionswegen über radikalische Zwischenprodukte ebenfalls eine antrafacial-antafaciale Cycloaddition zwischen C(1)–C(2) und C(5)–C(6) denkbar<sup>22)</sup>.

Im folgenden Schema sind die möglichen Mechanismen zusammengefaßt.



Ein Hinweis auf den Reaktionsweg **b** läßt sich aus den UV-Daten der  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone entnehmen. Die alicyclischen  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketone nehmen, wie bereits erwähnt, wegen der Wechselwirkung zwischen dem  $\pi-\pi^*$ -Übergang der C=C-Doppelbindung und dem  $n-\pi^*$ -Übergang der Carbonylgruppe im Rahmen der ungesättigten Ketone eine Sonderstellung ein<sup>23)</sup>. Diese Wechselwirkung macht sich besonders durch ungewöhnlich hohe Extinktion des  $n-\pi^*$ -Übergangs bemerkbar<sup>3-4)</sup>.

<sup>19)</sup> E. Baggiolini, K. Schaffner und O. Jeger, Chem. Commun. **1969**, 1103.

<sup>20)</sup> R. F. Borkman und D. R. Kearns, J. chem. Physics **44**, 945 (1966).

<sup>21)</sup> H. E. Zimmerman und C. O. Bender, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4366 (1970), und frühere Mitteilungen.

<sup>22)</sup> K. Fukui, Accounts Chem. Res. **4**, 57 (1971).

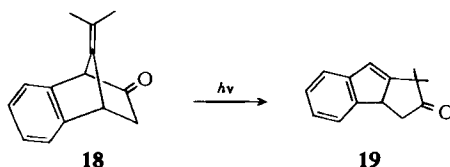
<sup>23)</sup> D. O. Cowan und A. A. Baum, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1153 (1971).

Reaktionsweg **b** läßt sich durch Belichtung der 1,4-Diene **25** (s. unten) unterstützen<sup>24-27</sup>, **25a** und **b** lassen sich in einer durch Aceton sensibilisierten Reaktion analog zu den entsprechenden Ketonen mit 75 bzw. 56% Ausbeute in die Cyclopropan-Derivate **26a** und **b** umwandeln. Eine Homolyse der C(1)–C(2)-Bindung (Reaktionsweg **a**) ist hier unwahrscheinlich. Die Analogie mit 1,4-Dienen sowie die Hemmung durch Piperilyn lassen schließen, daß die [1,2]-Acylwanderungen aus dem triplett-angeregten  $\pi\text{-}\pi^*$ -Zustand ausgelöst werden und der Singulett-Triplett-Übergang in diesen Systemen sehr langsam ist<sup>28</sup>).

### Photolyse von 7-Isopropyliden-norbornanon (**11**)

Sowohl die direkte als auch die mit Aceton sensibilisierte Photolyse von 7-Isopropyliden-norbornanon (**11**) verlaufen im Gegensatz zu den relativ schnellen und praktisch quantitativen Umwandlungen von **1** und **5** langsam. Durch direkte Photolyse von 0.06 *m* **11** in Äther oder Benzol mit einer Wellenlänge > 290 nm [Pyrex-Filter] erhält man anstelle der beiden zu erwartenden [1,3]-Acylwanderungsprodukte **12** und **13** zu 24% ein Isomeres von **11**, dem wir aufgrund der Carbonylschwingung bei 1780/cm, des UV- und des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (s. experimenteller Teil) die Struktur **13** zusprechen.

**12** wurde unter den hier angewandten Bedingungen nicht erhalten. Ein Derivat von **12** jedoch entsteht, wenn die endocyclische Doppelbindung Teil eines aromatischen Ringsystems ist. Bei der Photolyse von **18** in Äther (durch Pyrex-Filter) werden neben ca. 10% Decarbonylierungsprodukten 72% **19** isoliert.



Die Struktur von **19** ist durch IR- ( $\nu_{\text{C=O}}$  1759/cm), UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten gesichert. Bei der katalytischen Hydrierung nimmt es ein Mol Wasserstoff auf.

Die mit Aceton sensibilisierte Photolyse von **11** ist insofern von Interesse, als man neben der Acylwanderung eine aus dem Triplett-Zustand ausgelöste Vinyl-Vinyl-Verknüpfung unter Bildung der beiden Isomeren **20** und **22** erwarten konnte:

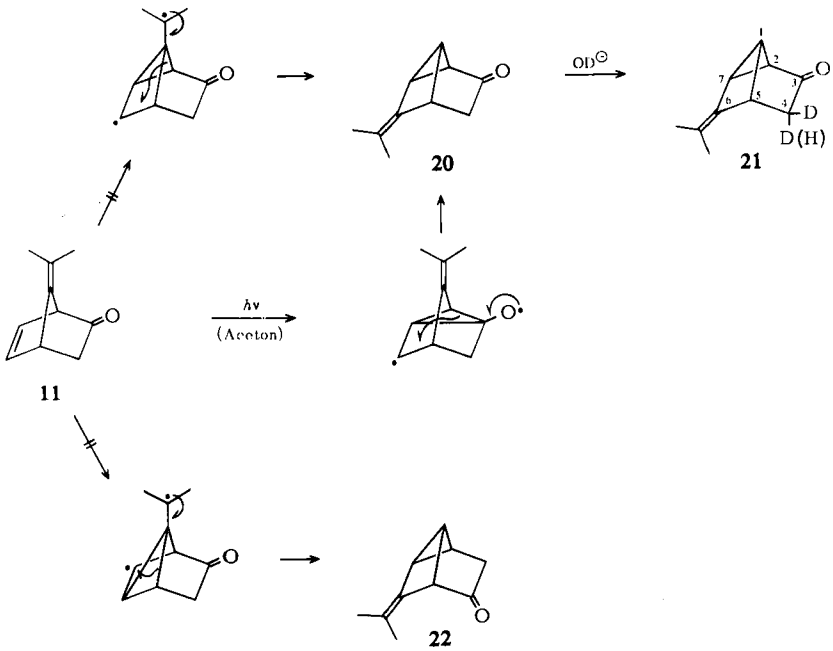
24) Ein schrittweiser Reaktionsverlauf (nach **b**) bei der Bestrahlung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\delta$ -Diketons 17 $\beta$ -Acetoxy-3,7-dioxo-4,4-dimethyl- $\Delta^5$ -androsten aus dem Triplett-Zustand konnte kürzlich von *Schaffner et al.*<sup>25</sup> gezeigt werden.

25) *S. Domb* und *K. Schaffner*, *Helv. chim. Acta*, **53**, 677 (1970).

26) Aufgrund eines mit unseren Ergebnissen übereinstimmenden Befundes bei der Photolyse von 1-Phenyl-3,3,5-trimethyl-hexen-(1)-on-(4) wurde von *Dauben et al.*<sup>27</sup> für diese Art Reaktionen die Bezeichnung „Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerung“ vorgeschlagen. Hier wurde ebenfalls die Analogie mit den entsprechenden Reaktionen von 1,4-Dienen aufgezeigt.

27) *W. G. Dauben*, *M. S. Kellog*, *J. J. Seeman* und *A. Spitzer*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 1786 (1970).

28) *D. J. Schuster*, *G. R. Underwood* und *T. P. Knudsen*, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 4304 (1971).



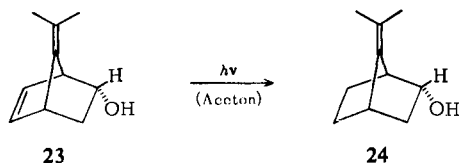
Wie 1 und 5 wurde 11 in Aceton mit einem Quecksilber-Niederdruckbrenner bestrahlt. Nach 18 Stdn. (0.02 *m* Lösungen; 30°) zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen quantitativen Umsatz an. Destillative Aufarbeitung ergab 62% eines einheitlichen Isomeren von 11, für das spektroskopische Daten die Struktur 20 nahelegen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) des durch Basen katalysierten H/D-Austausches ( $\text{NaOD/D}_2\text{O}$ , Tetrahydrofuran unter Rückfluß, 14 Tage) aus 20 erhaltenen 21 wird für 1-H und 5-H ein Multipllett bei  $\tau$  6.73–6.80, für 7-H und 2-H jeweils ein weiteres Multipllett zwischen  $\tau$  7.28–7.51 bzw. 7.78–8.0 und für die beiden Methylgruppen je ein Singulett bei  $\tau$  8.40 und 8.53 registriert. Der Vergleich mit dem Spektrum von 10 läßt deutlich die Auswirkungen der C=C-Doppelbindung auf die Lage der Signale von 5-H und 7-H erkennen<sup>29</sup>. Diese Strukturzuordnung wird durch Experimente mit Verschiebungsreagenzien weiter unterstützt. Analog zu 10 beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 21 durch Zugabe von Tris(dipivaloylmethanato)-europium [ $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ] einen besonders hohen entschirmenden Effekt für 2-H. In einer  $\text{CCl}_4$ -Lösung von 21 und  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  im Verhältnis von ca. 3 : 1 erscheint 2-H gemeinsam mit 5-H und 1-H zwischen  $\tau$  5.91 und 6.10, 7-H gibt Anlaß zu einem Multipllett bei  $\tau$  6.69 bis 6.89, und die beiden Methylgruppen erscheinen jeweils als Singulett bei  $\tau$  8.15 und 8.23. Für die beiden Methylgruppen in 22 wäre eine höhere Verschiebung als beobachtet zu erwarten.

Daß 11 bei der Photolyse in Aceton keine Tendenz zur Di- $\pi$ -methan-Umlagerung<sup>21)</sup> besitzt, wird durch Bestrahlung von 23 in Aceton gezeigt. Hier erhält man nach 3.5stdg. Photolyse in Aceton neben Acetylaceton mit 33% Ausbeute lediglich 24.

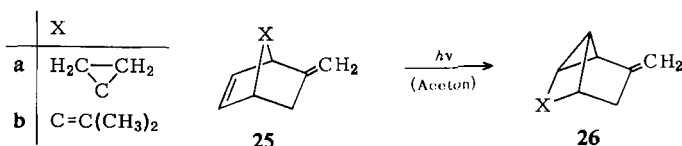
<sup>29)</sup> W. Eberbach, P. Würsch und H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* **53**, 1235 (1970).





### Photolyse von 25a und b

Durch die Wittigsche Olefinierung von **5** und **11** mit Methylen-triphenyl-phosphoran in Tetrahydrofuran wurden die beiden 2-Methylen-norbornen-Derivate **25a** und **b** hergestellt. Nach 24 Std. Bestrahlung durch Quarzfilter mit einem Hg-Hochdruckbrenner in Äther sind ihre Lösungen unverändert. Verhältnismäßig rasche Umwandlung beobachtet man jedoch bei der durch Aceton sensibilisierten Photolyse. Nach 4 bzw. 6 stdg. Belichtung wurden 75% **26a** und 56% **b** isoliert; die Strukturen sicherte man durch unabhängige Synthese aus **10** und **20** (spektroskopische Daten s. Versuchsteil). In Gegenwart von Piperülen als Löscher in Aceton wurde diese Reaktion völlig unterbunden.



### Anhang

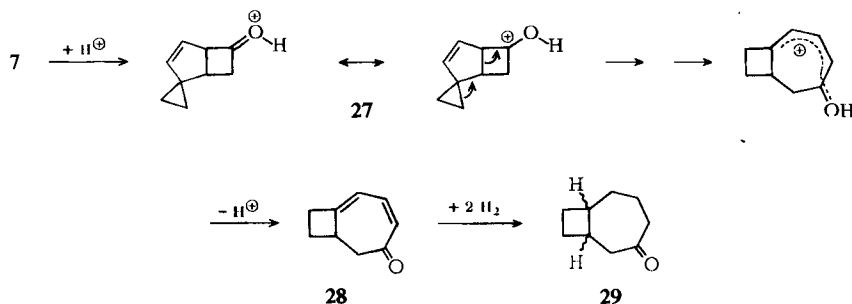
Die Verbindung **7** ist gegenüber Säuren und Basen sehr empfindlich. Schon mit wäßriger Phthalsäure wandelt sie sich mit 70% Ausbeute in ein Isomeres um, für das wir die Struktur **28** vorschlagen.

Das IR-Spektrum von **28** zeigt bei 1660/cm eine Carbonylbande sowie bei 1590 und 740/cm Absorptionen der C=C-Doppelbindung. Das UV-Spektrum (in Äthanol) weist nur die für das 2,4-Cycloheptadienon-System charakteristischen<sup>30)</sup> Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}}$  308 nm ( $\epsilon$  6700) auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt für die olefinischen Protonen ein ABX-Spektrum mit dem X-Teil bei  $\tau$  3.35 – 3.75 und dem AB-Teil bei  $\tau$  4.05 – 4.35. Die übrigen sieben aliphatischen Protonen geben ein stark aufgespaltenes Multiplett zwischen  $\tau$  6.9 und 8.62. **28** nimmt unter Palladium-Katalyse 2 Mol Wasserstoff auf. Die <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren ( $\nu_{\text{C=O}}$  bei 1710/cm) von **29** stützen die hier angenommene Struktur.

Für die Bildung von **28** aus **7** wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen: Das im ersten Schritt durch Protonierung der Carbonylgruppe gebildete Oxonium-Carbonium-Ion **27** löst eine Reihe von Wagner-Meerwein-Umlagerungen aus. Schließlich führt die Deprotonierung zu **28**.

<sup>30)</sup> Für 3,3,5-Trimethyl-cycloheptadien-(2,4)-on-(1) werden für die UV-Absorptionen (in Äthanol)  $\lambda_{\text{max}}$  304 nm ( $\epsilon$  4900) und im IR-Bereich Absorptionen bei 1660, 1645, 1590, 820 und 760/cm angegeben<sup>31)</sup>.

<sup>31)</sup> G. Büchi und E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4333 (1960).



Während sich Bicyclo[3.2.0]heptenon **2** selbst unter den für **7** angewandten Reaktionsbedingungen als stabil erweist, sind gelegentlich säure-katalysierte Isomerisierungen einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse zu Norbornenon-Derivaten beschrieben worden<sup>32)</sup>. Spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen-(5')]-on-(2') (**5**), das Produkt einer solchen Umlagerung, konnte bei dieser Isomerisierung nicht nachgewiesen werden. Dieses abweichende Verhalten von **7** gegenüber Säuren beruht wahrscheinlich darauf, daß hier durch die Öffnung des Cyclopropanringes ein durch Mesomerie stabilisiertes Carbonium-Ion gebildet wird.

Herrn Professor Dr. H. A. Staab bin ich für die großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Die Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien Lösungsmitteln bei gleichzeitigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Als UV-Strahlungsquelle benutzten wir einen 450 W-Hg-Hochdruckbrenner Hanovia L 679 A, der mit Leitungswasser gekühlt wurde, sowie eine 70W-Hg-Niederdruck-Lampe der Firma A. Gränzel, Karlsruhe. Als Filter für den Hochdruckbrenner wurden verwendet: Quarzglas, Pyrexglas (Filtergrenze ca. 290 nm).

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Gerät nach Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt und nicht korrigiert.

*Tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptanon-(3)* (**3**): 4.5 g (41 mMol) *Norbornenon* (**1**) wurden in 1.5 l gereinigtem Aceton bei 30° mit dem Hg-Niederdruckbrenner unter Stickstoff bestrahlt, bis laut NMR-Kontrolle nach ca. 4 Std. eine vollständige Umsetzung erreicht war. Das Lösungsmittel wurde bei 0 bis 10° i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine 75-cm-Mikro-Drehbandkolonne destilliert. 3.4 g (75%) **3** ließen sich als farbloses Öl isolieren, Sdp.<sub>20</sub> 81 bis 82°.

IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1725/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $m \tau$  7.0–8.9.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46

Gef. C 77.74 H 7.49 Mol.-Gew. 108 (massenspektrometr.)

Aus 100 mg **3** wurde mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Äthanol und katalytischen Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das entsprechende *Hydrazon* erhalten. Schmp. 178–181° (aus Äthanol).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (288.2) Ber. C 54.16 H 4.20 N 19.44 Gef. C 54.25 H 4.23 N 19.40

<sup>32)</sup> J. J. Beereboom, J. org. Chemistry **30**, 4230 (1965); D. E. Bays und R. C. Cookson, J. chem. Soc. [London] **B** 1967, 226, sowie W. F. Ermann, R. S. Treptow, P. Bagnigis und E. Wenkert, J. Amer. chem. Soc. **93**, 657 (1971).

*Katalytische Hydrierung von 3 zu Bicyclo[2.2.1]heptanon-(2) (4)*: 1.1 g (10 mMol) **3** wurden in 30 ccm Benzol mit Palladium (10%) / Aktivkohle bei Raumtemperatur hydriert. Nach Umkristallisieren aus Benzin (40–60°) und Sublimieren bei 80°/15 Torr erhält man 900 mg (80%) **4** vom Schmp. 95–96° (Lit.<sup>33</sup>): 97.2–98°.

*exo-endo-Isomerengemisch von 2'-Chlor-spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen-(5')]-carbonitril-(2')*: 92 g (1 Mol) Spiro[2.4]heptadien-(4.6)<sup>34</sup> wurden in 600 ccm Benzol mit 96 g (1.1 Mol) *α*-Chlor-acrylnitril 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens und Destillation des Rückstandes erhielt man 145 g (81%) Addukt vom Sdp.<sub>1.5</sub> 85–90°.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ClN (179.7) Ber. C 66.85 H 5.61 Cl 19.73 N 7.79  
Gef. C 66.81 H 5.73 Cl 19.72 N 7.84

*Spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen-(5')]-on-(2') (5)*: 140 g (0.78 Mol) 2'-Chlor-spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen-(5')]-carbonitril-(2') (Isomerengemisch) wurden in 750 ccm Dimethylsulfoxid mit 92 g (1.6 Mol) KOH in 65 ccm Wasser 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf (ca. 2.5 l) übergetrieben, mit Äther extrahiert, der Auszug mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Äther am Rotationsverdampfer entfernt. Destillation des Rückstandes ergab 66 g (60%) **5** vom Sdp.<sub>13</sub> 86–87° (Lit.<sup>33</sup>): Sdp.<sub>13</sub> 85°.

IR (Film): νC=O 1750/cm. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> 318 nm (ε 170), 307 (250), 295 (200).  
<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): Olefin. H τ 3.38–3.52 (m 1H); 3.76–3.96 (m 1H); tert. H 7.4–7.66 (m 2H); CH<sub>2</sub> 7.7–8.3 (m 2H) und Cyclopropyl-H 9.4 (s 4H).

#### Bestrahlung von 5

a) In Äther mit Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrex-Glas: 5.0 g (3.7 mMol) **5** wurden in 550 ccm absol. Äther 7 Stdn. unter Stickstoff bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. bei 0–10° am Rotationsverdampfer entfernt. Destillation des Rückstandes über eine Drehband-Kolonnen ergab neben 600 mg (17%) Spiro[2.4]heptadien-(4.6) (Sdp.<sub>100</sub> 57°) 2.6 g (52%) **7** vom Sdp.<sub>12</sub> 87°.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51  
Gef. C 80.43 H 7.69 Mol.-Gew. 134 (massenspektrometr.)

*Semicarbazon von 7*: Schmp. 208–209° (Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (192.2) Ber. C 62.80 H 6.85 N 21.98 Gef. C 62.79 H 6.87 N 22.07

b) In Äther durch Quarzfilter: 5.0 g (37 mMol) **5** wurden in 550 ccm absol. Äther mit einem Hg-Hochdruckbrenner und Quarz-Kühlmantel 5 Stdn. bestrahlt. Nach der destillativen Aufarbeitung erhielt man 2.8 g (82%) Spiro[2.4]heptadien-(4.6) vom Sdp.<sub>100</sub> 57°.

c) Photolyse von 5 in Methanol: 6.7 g (50 mMol) **5** wurden in 450 ccm wasserfreiem Methanol 20 Stdn. mit dem Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrex-Filter bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation am Drehband erhielt man 5.0 g (60%) farbloses Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 83–84°. Aus diesem wurde **6** als Hauptkomponente gaschromatographisch (Säule: Polypropylen, Temp. 140°, 200 ccm N<sub>2</sub>) rein erhalten. Daneben zeigte das Gaschromatogramm zwei weitere Produkte an.

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 4.35 (dd 1H); 4.68–4.90 (m 2H); 5.16 (d 1H); 6.28 (s 3H); 7.38 (q 1H); 7.90–8.60 (m 2H) und 9.30 (m 4H).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49  
Gef. C 72.03 H 8.21 Mol.-Gew. 166 (massenspektrometr.)

<sup>33</sup>) D. C. Kleinfelter und P. v. R. Schleyer, Org. Syntheses **42**, 79 (1962).

<sup>34</sup>) K. Alder, H. J. Ache und F. H. Flock, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).

d) *Bestrahlung in Aceton mit einem Hg-Niederdruckbrenner*: 5.0 g (37 mMol) **5** wurden in 1.5 l Aceton unter Durchleiten von Stickstoff belichtet. Nach 4 Stdn. war nach Ausweis des NMR-Spektrums vollständiger Umsatz erzielt. Das Solvens wurde bei 0–10° am Rotationsverdampfer i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine Mikro-Drehband-Kolonnen destilliert: 3.5 g (70%) *Spiro[cyclopropan-1.6'-tricyclo[3.2.0.0.2<sup>7</sup>]heptan]-on-(3')* (**10**) vom Sdp.<sub>20</sub> 112°.

$C_9H_{10}O$  (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51

Gef. C 80.31 H 7.52 Mol.-Gew. 134 (massenspektrometr.)

*Semicarbazon*: Schmp. 209–210° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{10}H_{13}N_3O$  (191.2) Ber. C 62.80 H 6.85 N 21.98 Gef. C 62.88 H 7.04 N 22.17

Nach 12stdg. Photolyse von 45 g (0.32 Mol) **5** in 1.5 l Aceton unter den bei d) angegebenen Bedingungen zeigt die NMR-spektroskopische Produktanalyse außer **10** ca. 15% **7**.

*Löschexperiment bei der direkten Belichtung von 5*: 2.7 g (20 mMol) **5** und 13.6 g (0.2 Mol) frisch dest. *cis.trans*-Piperylen wurden 2 Stdn. in absol. Benzol mit dem L 450 W-Brenner durch Pyrex-Filter bestrahlt. Nach Aufarbeitung entsprechend a) erhielt man 1.3 g (50%) **7**.

*Löschexperiment bei der sensibilisierten Photolyse von 5*: 2.7 g (20 mMol) **5** und 4.1 g (60 mMol) Piperylen wurden in 480 ccm Aceton 5 Stdn. mit dem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. 2.2 g (81%) **5** wurden zurückgewonnen.

*Photolyse von 7 in Aceton*: 1.0 g (7.5 mMol) **7** wurden in 480 ccm Aceton 14 Stdn. mit dem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. Die Produktanalyse (NMR) ergab neben unverändertem **7** ca. 10% **10**.

*Basischer H/D-Austausch von 10*: 500 mg (3.7 mMol) **10** wurden in 20 ccm  $D_2O$ /absol. Tetrahydrofuran (1:1) nach Zugabe von ca. 100 mg Natrium 120 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Extraktion mit Äther und Destillation im Kugelrohr erhielt man 300 mg deuteriertes **10**. Das Massenspektrum zeigte 42% di- und 44.5% monodeuteriertes Produkt an.

*Bestrahlung von Benzonorbornenon (14) zu Indenyl-(1)-acetaldehyd (16)*: 5.9 g (40 mMol) **14**<sup>35)</sup> wurden in 550 ccm absol. Äther 4 Stdn. mit einem Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrex-Filter bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine Drehband-Kolonnen destilliert: 4.7 g (80%) **16** als farbloses Öl, Sdp.<sub>0.2</sub> 76–77°. — IR (Film): 2730, 1730/cm.

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  0.46 (t 1H); 2.64–3.1 (m 4H); 3.2–3.38 (m 1H); 3.58–3.72 (m 1H), 6.07–6.42 (m 1H) und 7.07–7.92 (m 2H).

$C_{11}H_{10}O$  (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.42 H 6.32

*2-Isopropyliden-bicyclo[3.2.0]hepten-(3)-on-(6) (13)*: 5.0 g (33 mMol) **11**<sup>36)</sup> wurden in 550 ccm absol. Benzol mit einem Hg-Hochdruckbrenner 6 Stdn. belichtet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Die Destillation des Rückstandes an der Drehband-Kolonnen ergab 900 mg (25%) 6.6-Dimethyl-fulven, 1.8 g (36%) unverändertes **11** und 1.2 g (24%) **13** vom Sdp.<sub>1</sub> 60–61°. Für **13** konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1780/cm. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  319 nm ( $\epsilon$  430), 307 (670), 297 (670) und 250 (9500).

$^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): 3-H dd  $\tau$  3.5 ( $J = 2$  Hz;  $J' = 6$  Hz); 4-H t 4.25; 5-H breites s 5.68; 1-H, 7- $H_{endo}$  und 7- $H_{exo}$  m 6.55–7.6; 2- $CH_3$  s 8.18 und s 8.22.

Mol.-Gew. Ber. 148.0887 Gef. 148.0894 (massenspektrometr.).

<sup>35)</sup> P. D. Bartlett und W. P. Giddings, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1240 (1960).

<sup>36)</sup> C. H. Depuy und P. R. Story, J. Amer. chem. Soc. **82**, 627 (1960).

*Semicarbazon*: Schmp. 188–189° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{15}N_3O$  (205.2) Ber. C 64.36 H 7.37 N 20.47 Gef. C 64.27 H 7.53 N 20.67

*1.1-Dimethyl-1.2.3.3a-tetrahydro-benzo[a]pentalenon-(2)* (**19**): 4.0 g (20 mMol) **18**<sup>37)</sup> wurden in 550 ccm absol. Äther mit einem L 450-Brenner (Pyrex-Filter) 4 Stdn. photolysiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde an Kieselgel chromatographiert. Mit Cyclohexan ließen sich 400 mg Öl isolieren, das laut Massenspektrum Verbindungen mit den Mol.-Gewichten 168 ( $M^+$ ), 170 ( $M^+$ ) und 172 ( $M^+$ ) enthielt. Durch weitere Chromatographie mit Äther/Äthanol (4:1) wurden 3.3 g gelbliche Flüssigkeit isoliert, die nach Destillation im Kugelrohr erstarrte (Sdp.<sub>2</sub> ca. 100°). Umkristallisieren aus Pentan ergab 2.9 g (72%) **19** vom Schmp. 68–69°.

IR (KBr): 1750, 1625, 755/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Aromat. H m  $\tau$  2.5–3.0 (4H); olefin. H d 3.47 (1H),  $J = 2$  Hz; AMX-System, H<sub>X</sub> 6.10, H<sub>A</sub> 6.85, H<sub>M</sub> 8.13 ( $J_{AM} = 17$ ,  $J_{MX} = 12$  und  $J_{AX} = 9$  Hz); 2CH<sub>3</sub> s 8.13.

$C_{14}H_{14}O$  (198.2) Ber. C 84.81 H 7.12 Gef. C 84.67 H 6.96

Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C, Benzol) nimmt **19** 1 Mol *Wasserstoff* auf, Sdp.<sub>12</sub> 125–127°. – IR (Film): 1740/cm.

$C_{14}H_{16}O$  (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.72 H 7.80

*6-Isopropyliden-tricyclo[3.2.0.0.2.7]heptanon-(3)* (**20**): 5.0 g (33 mMol) **11**<sup>36)</sup> wurden in 1.5 l *Aceton* 18 Stdn. mit einem Hg-Niederdruckbrenner belichtet. Nach der destillativen Aufarbeitung erhielt man 100 mg (3%) *6.6-Dimethyl-fulven*, 500 mg (10%) nicht umgesetztes **11** und 3.1 g (62%) **20** vom Sdp.<sub>0.5</sub> 73–74°, Schmp. 54–55°. – IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1720/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  6.63–6.87 (m 2H); 7.17–8.3 (m 4H); 8.39 (s 3H) und 8.52 (s 3H).

$C_{10}H_{12}O$  (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.82 H 7.97

*Basischer H/D-Austausch von 20*: Wie **10** wurden 500 mg **20** in 20 ccm *D<sub>2</sub>O*/absol. Tetrahydrofuran (1:1) nach Zugabe von 100 mg *Natrium* 240 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. 350 mg **21** wurden isoliert. Das Massenspektrum zeigte 38% di- und 58% monodeutertes Produkt an.

*endo-7-Isopropyliden-bicyclo[2.2.1]heptanol-(2)* (**24**): 3.0 g (20 mMol) **23**<sup>36)</sup> wurden in 1.5 l *Aceton* mit dem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. Nach 3.5 Stdn. zeigte das NMR-Spektrum vollständigen Umsatz an. Das *Aceton* wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 500 ccm siedendem Pentan extrahiert. Der in Pentan lösliche Anteil wurde nach Entfernen des Solvens destilliert. Neben 1.2 g Acetonylaceton (Sdp.<sub>15</sub> 78–80°) erhielt man nach zweimaliger Umkristallisation aus Pentan und Sublimation bei 100°/12 Torr 1.0 g (33%) **24** vom Schmp. 81–82° (Lit.<sup>36)</sup>: 81.5–82.5°).

*2'-Methylen-spiro[cyclopropan-1.7'-norbornen-(5')]* (**25a**): 26.8 g (0.2 Mol) **5** wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran bei Raumtemp. der Lösung von 0.22 Mol *Triphenylphosphin-methylen* in 400 ccm Tetrahydrofuran zutropft. Nach 3 Stdn. wurde das Lösungsmittel bis zur Hälfte abdestilliert und nach Verdünnen mit 500 ccm Wasser mit Pentan extrahiert. Das Pentan wurde abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Einengen des Eluats und Destillation ergaben 22 g (83%) **25a** vom Sdp.<sub>17</sub> 50°.

IR (Film): 1660, 880, 730/cm.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  3.88 (t 2H); 5.15 (m 1H); 5.35 (m 1H); 7.38–8.38 (m 4H); Spirocyclopropan-H 9.32–9.89 (m 4H).

$C_{10}H_{12}$  (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.78 H 9.31

<sup>37)</sup> Diplomarbeit *M. N. Iqbal*, Univ. Heidelberg 1971.

**2-Methylen-7-isopropyliden-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (25b):** Analog zu **25a** wurde aus 14.8 g (0.1 Mol) **11** und 0.11 Mol *Triphenylphosphinmethyl*en in Tetrahydrofuran **25b** hergestellt. Ausb. 11.7 g (80%), Sdp.<sub>12</sub> 68–70°. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  207 nm ( $\epsilon$  11.800).

NMR (CCl<sub>4</sub>): olefin. H t  $\tau$  3.88 (2H); m 5.15 (1H); m 5.45 (1H); 2 tert. H m 6.5 (1H) und m 6.7 (1H); =CH<sub>2</sub> m 7.55–8.2 (2H); 2CH<sub>3</sub> s 8.48 (6H).

**Bestrahlung von 25a zu 3'-Methylen-spiro[cyclopropan-1.6'-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan] (26a):** 6.0 g (45 mMol) **25a** wurden in 1.5 l *Aceton* mit dem Hg-Niederdruckbrenner photolysiert. Nach 4 Stdn. zeigte das NMR-Spektrum kein **25a** mehr. Die destillative Aufarbeitung ergab 4.5 g (75%) **26a** vom Sdp.<sub>25</sub> 71°. — IR (Film): 1660, 870/cm.

NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau$  5.0 (1H); m 5.12 (1H); m 7.15–8.62 (6H), 9.32–10.1 (4H).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.79 H 9.13

Bei der Belichtung von 6 g **25a** in Äther oder Benzol mit Wellenlängen bis zu 200 nm blieb **25a** nach jeweils 24 Stdn. unverändert.

**Löschexperiment bei der sensibilisierten Photolyse von 25a:** 1.0 g (7.6 mMol) **25a** wurden in 550 ccm *Aceton* in Gegenwart von 4.0 g (59 mMol) *cis.trans-Piper*ylen 5 Stdn. belichtet. Produktanalyse (NMR) zeigte **25a** unverändert.

**26a aus 10:** 2.6 g (20 mMol) **10** wurden in 100 ccm Tetrahydrofuran mit 22 mMol *Triphenylphosphinmethyl*en umgesetzt. 1.8 g (69%) **26a** wurden isoliert. Der Vergleich der spektroskopischen sowie der physikalischen Daten zeigte die Identität mit obiger Probe.

**3-Methylen-6-isopropyliden-tricyclo[3.2.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (26b):** 6.0 g (41 mMol) **25b** wurden analog zu **25a** 6 Stdn. belichtet. Die destillative Aufarbeitung ergab 3.4 g (56%) **26b** vom Sdp.<sub>50</sub> 60° (Kugelrohr). Für die Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch (Säule: Carbowax, Temp. 140°, 200 ccm N<sub>2</sub>) gereinigt.

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): olefin. H m  $\tau$  5.0 (1H); m 5.15 (1H); m 6.95–7.95 (6H); 2CH<sub>3</sub> s 8.38 (3H) und s 8.51 (3H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.55 H 9.75

**26b** wurde auch aus 1.5 g (10 mMol) **20** und 11 mMol *Triphenylphosphinmethyl*en nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt und identifiziert.

**Bicyclo[5.2.0]nonadien-(1.3)-on-(5) (28):** 6.0 g (45 mMol) **7** wurden mit 2.0 g (13.5 mMol) *Phthalsäureanhydrid* in 100 ccm Wasser 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat mit Äther extrahiert und der Äther am Rotationsverdampfer entfernt. Die Destillation des Rückstandes über eine Drehband-Kolonnen ergab 4.2 g (70%) **28** als ein O<sub>2</sub>-empfindliches Öl vom Schmp.<sub>13</sub> 108°.

IR (Film): 1660, 1640, 1590, 800 und 740/cm.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O (134.3) Ber. C 80.56 H 7.51

Gef. C 80.12 H 7.43 Mol.-Gew. 134 (massenspektrometr.)

**Semicarbazon:** Schmp. 210–211° (aus Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O (191.2) Ber. C 62.80 H 6.85 N 21.98 Gef. C 62.62 H 6.97 N 22.23

**Katalytische Hydrierung von 28:** 1.7 g (12.7 mMol) wurden in 20 ccm Benzol mit *Palladium* (10%)/*Aktivkohle* bei Raumtemp. hydriert. Die destillative Aufarbeitung (Kugelrohr) ergab 1.5 g (86%) **29** vom Sdp.<sub>13</sub> ca. 85°. — IR:  $\nu$ C=O 1710/cm. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): m  $\tau$  7.20–8.80.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21

Gef. C 78.39 H 9.94 Mol.-Gew. 138 (massenspektrometr.)

**Semicarbazon:** Schmp. 175–177° (Äthanol).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (195.3) Ber. C 61.51 H 8.78 N 21.52 Gef. C 61.43 H 8.89 N 21.27