

Junes Ipaktschi

Photochemie β,γ -ungesättigter Ketone, V¹⁾

Photoisomerisierung von Bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) und seiner Derivate aus einem Triplettzustand

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 11. Februar 1972)

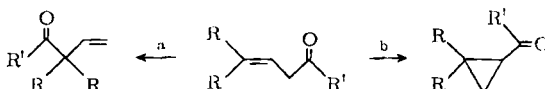
Die Photoisomerisierung der β,γ -ungesättigten Ketone **1**, **3** und **4** führt zu den entsprechenden Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten **2** und **5**. Lösversuche mit Piperilyn zeigen, daß diese Isomerisierungen aus einem Triplettzustand erfolgen. Die thermischen und die mit AgBF_4 katalysierten Reaktionen von **2** werden untersucht.

Photochemistry of β,γ -Unsaturated Ketones, V¹⁾

Photoisomerization of Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2-one and Related Compounds from the Triplet-excited State

The photoisomerization of β,γ -unsaturated ketones **1**, **3** and **4** to the corresponding bicyclo[1.1.0]butane derivatives **2** and **5** is reported. Quenching experiments with piperylene show, that the isomerizations take place *via* a triplet-excited state. The thermal and AgBF_4 catalysed reactions of **2** are investigated.

β,γ -Ungesättigte Ketone lassen sich bei der Belichtung mit UV-Licht je nach den Reaktionsbedingungen unterschiedlich isomerisieren. Während aus dem singulett-angeregten n,π^* -Zustand eine sigmatrope [1.3]-Acylwanderung (a) beobachtet wird, erfolgt bei einer Triplett-Anregung bevorzugt eine [1.2]-Acylverschiebung (b) zu den entsprechenden Cyclopropylketonen¹⁻⁴⁾.



In einer kürzlich von *Schuster et al.*⁵⁾ erschienenen Arbeit wurde bei der Bestrahlung von 1.4.4-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) (**1**) über ein zu diesem Schema scheinbar in Widerspruch stehendes Ergebnis berichtet. Die in Äthanol oder n-Hexan unter [1.3]-Acylwanderung erfolgende reversible Photoisomerisierung von **1** zum 4.4.6-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) (**3**) ist bereits von *Büchi* und

¹⁾ IV. Mittel.: *J. Ipaktschi*, Chem. Ber. 105, 1840 (1972).

²⁾ *W. G. Dauben*, *M. S. Kellogg*, *J. I. Seeman* und *W. A. Spitzer*, J. Amer. chem. Soc. 92, 1786 (1970).

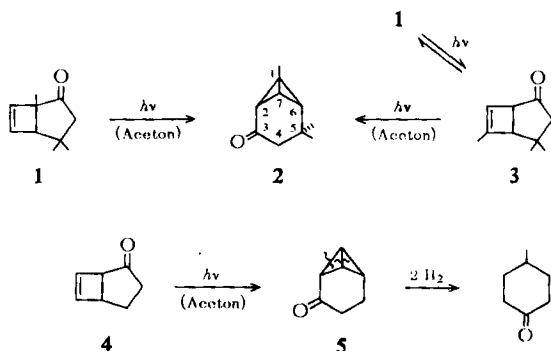
³⁾ *E. Baggiolini*, *K. Schaffner* und *O. Jeger*, Chem. Commun. 1969, 1103.

⁴⁾ *J. Ipaktschi*, Tetrahedron Letters [London] 1969, 2153.

⁵⁾ *D. I. Schuster* und *D. H. Sussman*, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1661.

*Burgess*⁶⁾ gezeigt worden. Diese Photoumwandlung verläuft wie erwartet aus einem Singulett-Zustand und wird durch Triplett-Quencher, wie z. B. Piperylen, nicht beeinflusst.

Nach 4stdg. Belichtung von **1** in Aceton (1.5 l einer $10^{-2}m$ Lösung; 30°) mit einem Hg-Niederdruckbrenner erhält man jedoch an Stelle von **3** nach destillativer Aufarbeitung zu 70% ein weiteres Photoprodukt, bei dem es sich nach Ausweis des Massenspektrums und der Elementaranalyse ebenfalls um ein Isomeres von **1** handelt und dem wir auf Grund spektroskopischer Daten die Struktur des 1.5.5-Trimethyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanon-(3) (**2**) zugeordnet haben. Im Einklang damit zeigt das IR-Spektrum für die Carbonylgruppe eine im Bereich der Sechsring-Ketone liegende Absorption bei $1700/cm$. Im 1H -NMR-Spektrum erscheinen die drei Bicyclobutan-Protonen 2-, 6- und 7-H jeweils als Multipllett bei τ 7.52, 7.94 und 8.1. Die Methylen-Protonen geben ein Singulett bei τ 8.25, die 1-Methylgruppe erscheint als Singulett bei τ 8.42, und für die beiden gem. Methylgruppen beobachtete man bei τ 9.04 ebenfalls ein weiteres Singulett.



2 läßt sich ebenfalls bei der Belichtung von **3** in Aceton unter den gleichen Bedingungen wie bei **1** erhalten. Dagegen bleibt eine $10^{-2}m$ Lösung von **1** in Äther nach 10stdg. Belichtung mit einem Hg-Niederdruckbrenner unverändert.

Die Bicyclo[1.1.0]butan-Teilstruktur von **2** wird weiterhin durch die Photolyse von Bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) (**4**) unterstützt. Die Bestrahlung (5.4 g in 1.5 l Aceton, 6 Std.) ergab mit 60% Ausbeute das entsprechende Isomere, Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanon-(3) (**5**), dessen Struktur sich außer durch spektroskopische Daten (s. Versuchsteil) besonders durch die katalytische Hydrierung stützen läßt. Bicyclobutane nehmen dabei im allgemeinen unter Öffnung der zentralen σ -Bindung sowie einer weiteren Einfach-Bindung 2 Mol Wasserstoff auf^{7,8)}. Die Hydrierung (Pd/Aktivkohle, Benzol) von **5** liefert nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff mit 70% Ausbeute 4-Methyl-cyclohexanon. 2-Methyl-cyclohexanon konnte nicht

⁶⁾ G. Büchi und E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4333 (1960).

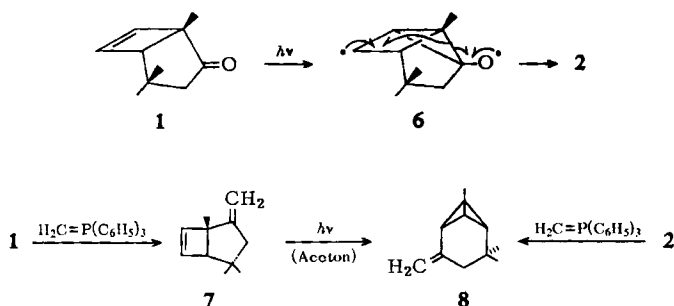
⁷⁾ K. B. Wiberg in „Advances in Alicyclic Chemistry“, Bd. 2, S. 198, Academic Press, New York, London 1968.

⁸⁾ Ausnahmen von diesem Verhalten siehe E. Galantay, N. Paolella, S. Barcza, R. V. Coombs und H. P. Weber, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5771 (1970).

nachgewiesen werden. Es ist zu erwarten, daß durch Wechselwirkung der Carbonylgruppe von **5** mit der Katalysator-Oberfläche die zur Carbonylgruppe in Nachbarschaft stehende Cyclopropan-Bindung bevorzugt hydriert wird.

Mechanismus der Photolyse

Die mit Aceton (E_T ca. 80 kcal/Mol⁹⁾) sensibilisierten Photoreaktionen des Bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-ons-(2) (**4**) und seiner Derivate **1** und **3** stellen ein weiteres Beispiel für die aus dem Triplett-Zustand ausgelösten [1.2]-Acylwanderungen bei den β,γ -ungesättigten Ketonen dar¹⁾. Während die entsprechenden Umwandlungen in der Bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-on-(2)-Reihe¹⁾ sich bislang nur in Anwesenheit eines Sensibilisators, z. B. Aceton, durchführen ließen, gelingt hier die „Oxa-di- π -methan-Umlagerung“²⁾ auch durch Belichtung ($\lambda > 290$ nm) in Benzol als Lösungsmittel. Qualitative Löschversuche zeigen, daß die Isomerisierung von **1** zu **2** in Benzol durch höhere Konzentrationen von Piperlylen (E_T 57 kcal/Mol¹⁰⁾ zugunsten der Umwandlung von **1** zu **3** gelöscht werden kann. Nach 4stdg. Belichtung von 10 mMol **1** in Benzol in Gegenwart von 1 Mol Piperlylen erhält man ein Gemisch von **1** und **3** im Verhältnis von ca. 1 : 1. **1** blieb bei der Bestrahlung in Aceton in Anwesenheit von Piperlylen nach 5 Stdn. unverändert¹¹⁾. Belichtungsergebnisse von 1.4.4-Trimethyl-2-methylen-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (**7**) in Aceton (s. unten) zeigen, daß die [1.2]-Acylwanderung aus einem triplett-angeregten $\pi-\pi^*$ -Zustand ausgelöst wird und über eine Zwischenstufe **6** verlaufen muß^{1, 2)}.



Das 1.4-Dien **7** wurde durch Umsetzung von **1** mit Methylen-triphenyl-phosphan in 67proz. Ausb. hergestellt. Seine Photolyse in Aceton ergibt mit ca. 50% Ausb. das 1.5.5-Trimethyl-3-methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**8**) (spektroskopische Daten s. Versuchsteil).

Die Struktur von **8** ließ sich durch die Synthese aus **2** sicherstellen. Die Umwandlung von **7** zu **8** wird ebenfalls durch Piperlylen unterbunden.

⁹⁾ R. F. Borkman und D. R. Kearns, J. chem. Physics **44**, 945 (1966).

¹⁰⁾ A. A. Lamola und N. J. Turro, „Energy Transfer and Organic Photochemistry“, S. 102, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto 1969.

¹¹⁾ Piperlylen kann bei hoher Konzentration auch für singulett-angeregte Ketone als „Quencher“ wirken¹²⁾.

¹²⁾ R. R. Hautala und N. J. Turro, J. Amer. chem. Soc. **93**, 5595 (1971).

Pyrolyse von 2

Die thermischen Isomerisierungen verschiedener Vertreter des Bicyclo[1.1.0]butan-Ringsystems zu Derivaten der 1,3-Butadiene ist in der letzten Zeit wiederholt untersucht¹³⁾ und mechanistisch diskutiert worden¹⁴⁾. Obwohl für das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst aus Verbrennungs- und Hydrierungswärme eine Spannungsenergie von ca. 66 kcal/Mol¹⁵⁾ ermittelt worden ist, erfordert die thermische Isomerisierung eine Aktivierungsenergie von ca. 40 kcal/Mol¹⁶⁾ und verläuft erst bei 180–300° mit ausreichender Geschwindigkeit. **2** läßt sich bereits bei 130° im Gaschromatographen (Säulen-Material: Apiezon oder Carbowax) isomerisieren.

Von den beiden zu erwartenden Reaktionsprodukten **3** und **11** wird **3** mit über 95% Ausb. isoliert¹⁷⁾. 4.4.7-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2) (**11**) wurde bei diesem Versuch nicht erhalten.

Der **2** entsprechende Kohlenwasserstoff **9** isomerisiert erst bei 300° in die zu **3** analoge Verbindung **10**¹⁸⁾. Für diese Isomerisierung wird neben einer direkten¹⁹⁾, über einen *Möbius*-artigen Übergangszustand verlaufenden Umwandlung auch eine symmetriekontrollierte ($\sigma^2_a + \sigma^2_s$)-Ringöffnung zu *cis.trans*-Cycloheptadien-(1,3) und der anschließende conrotatorische Ringschluß zu Bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (**10**) angenommen^{18,14)}. Die verhältnismäßig niedrige Umwandlungstemperatur bei **2** und der Befund, daß bei dieser Reaktion nur **3** gebildet wird, spricht gegen einen konzentrierten Verlauf der Pyrolyse²⁰⁾.

Für die Isomerisierung von **2** zu **3** im Gaschromatographen halten wir eine durch das Säulenmaterial katalysierte Reaktion über polare Zwischenstufen für wahrscheinlich. Während **2** in nichtpolaren Solventien, wie z. B. Benzol, längere Zeit bei Raumtemperatur haltbar ist, erfolgt in protischen Lösungsmitteln, wie z. B. Äthanol, bereits nach zwei Tagen – in Gegenwart von Mineralsäuren in 4 Stdn. – eine fast vollständige Umwandlung zu **3**.

¹³⁾ P. G. Gassman und F. J. Williams, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7631 (1970), und hier angeführte Literatur.

¹⁴⁾ K. B. Wiberg und J. M. Lavanish, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5272 (1966); G. L. Closs und P. E. Pfeffer, ebenda **90**, 2452 (1968); R. Hoffmann und R. B. Woodward, Science [Washington] **167**, 825 (1970).

¹⁵⁾ R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr. und M. Pomeranz, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4315 (1968); N. C. Baird und M. J. S. Dewar, J. chem. Physics **50**, 1262 (1969); S. Chang, D. Mc Nally, S. Shara-Tehrany, M. J. Hickey und R. H. Boyd, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3109 (1970); N. C. Baird, Tetrahedron [London] **26**, 2185 (1970).

¹⁶⁾ H. M. Frey und I. D. R. Stevens, Trans. Faraday Soc. **61**, 90 (1965); J. P. Chesick, J. phys. Chem. **68**, 2033 (1964).

¹⁷⁾ Schuster et al.⁵⁾ haben nach der Bestrahlung von **1** das Reaktionsprodukt nur gaschromatographisch analysiert; dadurch ist ihnen **2** entgangen. Unsere Photolysebedingungen entsprechen denen von diesen Autoren.

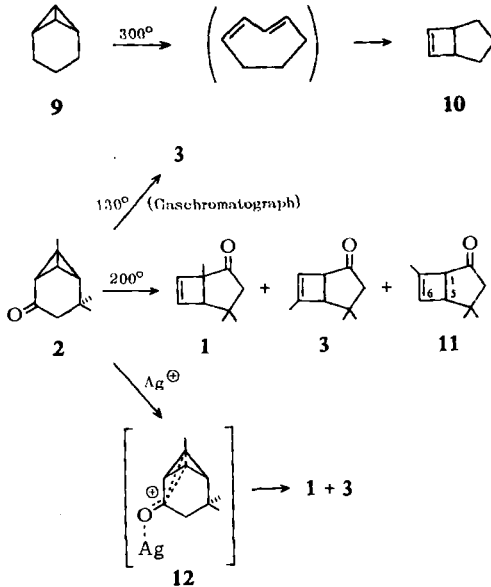
¹⁸⁾ K. B. Wiberg und G. Szeimies, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1235.

¹⁹⁾ C. W. Jefford und U. Burger, Chimia [Aarau, Schweiz] **25**, 297 (1971).

²⁰⁾ Bei der Pyrolyse von 1.2.2-Trimethyl-bicyclo[1.1.0]butan werden die beiden zu erwartenden Butadiene, 1.1.2-Trimethyl- und 1.1.3-Trimethyl-butadien, im Verhältnis 53:47 gebildet²¹⁾.

²¹⁾ L. Skattebøl, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 2361; W. R. Moore, K. G. Taylor, P. Müller, S. S. Hall und Z. L. F. Gaibel, ebenda **1970**, 2365.

Die Pyrolyse von **2** in der Gasphase erfolgt jedoch nach einem der Umwandlung von **9** entsprechenden Mechanismus. Erhitzt man **2** in einer evakuierten Ampulle 2 Stdn. auf 200° , so erhält man nach der gaschromatographischen Trennung **1**, **3** und **11** im Verhältnis 3 : 72 : 25.



Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse zeigt, daß während der Chromatographie keine Änderung des Produktverhältnisses auftritt. Das für einen synchronen Reaktionsverlauf erwartete 1 : 1-Verhältnis von **3** und **11** wird hier nicht erreicht. Wir nehmen an, daß die Isomerisierung von **2** teilweise durch die Gefäßwand beeinflusst wird.

Die Struktur von **11** wurde außer durch die Elementaranalyse insbesondere durch spektroskopische Daten festgelegt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) zeigt für 6-H ein Multipllett bei τ 3.98, für beide tert. Protonen jeweils ein Multipllett bei τ 6.92 und 7.27, für die 7- CH_3 -Gruppe ein breites Singulett bei τ 8.28, für die beiden gem. Methylgruppen bei τ 8.87 und 9.02 je ein Singulett und für die Methylenprotonen ein AB-Spektrum mit H_A bei τ 7.35, H_B bei 8.35 und $J_{AB} = 17$ Hz. Das UV-Spektrum weist einen $n-\pi^*$ -Übergang bei 303 nm (ϵ 200) auf.

AgBF₄-katalysierte Isomerisierung von **2**

Es häufen sich die Beispiele, daß bei gespannten Ringsystemen die symmetrie-verbotenen Reaktionen durch bestimmte Metall-Ionen katalysiert werden können. Ringöffnungen von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten mit AgBF_4 oder $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ wurden untersucht²²⁾. Nach

22) 22a) P. G. Gassman und T. J. Atkins, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1042 (1971); 22b) M. Sakai, H. Yamaguuchi und S. Masamune, Chem. Commun. **1971**, 486; 22c) P. G. Gassman, T. J. Atkins und F. J. Williams, J. Amer. chem. Soc. **93**, 1812 (1971); 22d) L. A. Paquette, Accounts chem. Res. **4**, 280 (1971).

kürzlich erschienenen Arbeiten von *Paquette*^{22d)} sowie *Gassman*^{22c)} lassen sich diese Umlagerungen am besten über ein Metall-Carbonium-Ion bzw. einen Metall-Carben-Komplex deuten.

Das Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat **2** läßt sich ebenfalls in CDCl_3 mit katalytischen Mengen AgBF_4 bei Raumtemperatur isomerisieren. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Produktanalyse zeigt nach 3 Min. einen glatten Reaktionsverlauf zu **1** und **3** im Verhältnis von ca. 7 : 93 an.

Dieses von den bisher untersuchten Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten abweichende Verhalten von **2** läßt sich dadurch erklären, daß hier das elektrophile Metall-Ion anstelle des Bicyclo[1.1.0]butan-Ringes bevorzugt den sicherlich nucleophileren Carbonylsauerstoff unter der Bildung von **12** angreift²³⁾. **1** und **3** sind bei Raumtemperatur gegenüber AgBF_4 stabil.

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

Beschreibung der Versuche

Die Belichtungsexperimente wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Durchleiten von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Als UV-Strahlungsquelle wurde ein 450-Watt-Hg-Hochdruckbrenner Hanovia L 679 A benutzt, der mit Leitungswasser gekühlt wurde. Ferner verwendeten wir eine 70-Watt-Hg-Niederdrucklampe der Firma A. Gräntzel, Karlsruhe. Als Filter wurden Quarz- und Pyrexglas (Filtergrenze ca. 290 nm) verwendet. Die Pyrolyse wurde in einer mit Natronlauge, dann mit dest. Wasser gewaschenen Ampulle durchgeführt.

1.5.5-Trimethyl-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanon-(3) (**2**) aus **1**: 5.0 g (33 mMol) **1**⁶⁾ wurden in 1.5 l Aceton unter Stickstoff mit einem Hg-Niederdruckbrenner bei 30° belichtet, bis laut NMR-Kontrolle ein vollständiger Umsatz erreicht war (ca. 4 Stdn.). Das Lösungsmittel wurde bei 0–10° i. Vak. abgezogen und der Rückstand über eine 75-cm-Mikrodrehband-Kolonnen destilliert. 3.5 g (70%) **2** ließen sich als farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 87–88° isolieren.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39

Gef. C 79.69 H 9.23 Mol.-Gew. 150 (M^+)

Semicarbazon: Schmp. 180–181° (aus Äthanol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$ (207.3) Ber. C 63.74 H 8.27 N 20.27 Gef. C 63.87 H 8.52 N 20.28

4.0 g (26 mMol) **1** wurden in 550 ccm wasserfreiem Benzol 7 Stdn. mit dem Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrexglas bestrahlt. Destillative Aufarbeitung wie oben ergab 2.4 g (60%) **2**.

Belichtung von 3: 5.0 g (33 mMol) **3** wurden in 1.5 l Aceton mit dem Hg-Niederdruckbrenner photolysiert. Nach der Aufarbeitung erhielt man 3.2 g (64%) **2**.

„*Quenching*“-Experimente bei der Belichtung von **1**

a) *In Äther*: 3.0 g (20 mMol) **1** und 68 g (1 Mol) Piperylen wurden in 500 ccm Äther mit einem Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrex-Filter bestrahlt. NMR-spektroskopische Produktanalyse ergab **1** und **3** im Verhältnis 2 : 3.

²³⁾ Über AgBF_4 -Komplexe von Ketonen siehe *H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich*, Arch. Pharmaz. **291**, 541 (1958).

b) In Aceton: 1.5 g (10 mMol) **1** und 6.8 g (0.1 Mol) *cis.trans*-Piperylen wurden in 400 ccm Aceton mit dem Hg-Niederdruckbrenner belichtet. Nach 5 Stdn. zeigte das NMR-Spektrum unverändertes **1**.

c) In Benzol: 1.5 g (10 mMol) **1** wurden in 400 ccm Benzol und 68 g Piperylen mit dem Hg-Hochdruckbrenner durch Pyrex 4 Stdn. photolysiert. Nach der destillativen Aufarbeitung zeigte das NMR-Spektrum **1** und **3** im Verhältnis ca. 1 : 1 an. **2** konnte nicht nachgewiesen werden.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptanon-(3) (**5**) aus **4**: 5.4 g (50 mMol) **4**²⁴) wurden in 1.5 l Aceton mit einem Hg-Niederdruckbrenner bestrahlt. Nach 6 Stdn. zeigte das NMR-Spektrum vollständigen Umsatz an. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei 0–10° wurde über eine Mikrodrehbandkolonne destilliert: 3.2 g (59%) **5** als farbloses Öl, Sdp._{2.5} 56°.

IR (Film): $\nu_{\text{C=O}}$ 1750/cm. — ¹H-NMR (CCl₄): Multipletts bei τ 7.38 und 7.7 sowie zwischen τ 7.8 und 8.05, relat. Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 2.

C₇H₈O (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.66 H 7.54

Katalytische Hydrierung von 5: 700 mg (6.5 mMol) **5** wurden in 5 ccm Benzol mit Palladium (10%) Aktivkohle bei Raumtemp. hydriert. 500 mg (70%) *4-Methyl-cyclohexanon* wurden gaschromatographisch isoliert und als *Semicarbazon* identifiziert. Schmp. 198–199° (Lit.²⁵): 196–197°).

1.4.4-Trimethyl-2-methylen-bicyclo[3.2.0]hepten-(6) (**7**): 15.0 g (0.1 Mol) **1** wurden in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran bei Raumtemp. unter Stickstoff zur Lösung von 0.15 Mol *Triphenylphosphinmethylen* in 400 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach 12 Stdn. wurde das Lösungsmittel zur Hälfte abdestilliert. Dann wurde mit 500 ccm Wasser verdünnt, mit Pentan extrahiert, das Pentan abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Einengen des Eluats und Destillation ergab 10 g (67%) **7** vom Sdp.₆₅ 80°.

¹H-NMR (CCl₄): τ 4.0 (2H); m 5.28 (2H); m 7.25–8.25 (3H); s 8.7 (3H); s 9.05 (3H); s 9.20 (3H).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 89.25 H 10.87

1.5.5-Trinethyl-3-methylen-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**8**)

a) 6.0 g (40 mMol) **7** wurden in 1.5 l Aceton 4 Stdn. mit dem Hg-Hochdruckbrenner belichtet. Destillative Aufarbeitung ergab 2.8 g (46%) **8** vom Sdp.₁₀₀ 100°.

¹H-NMR (CCl₄): m τ 5.28 (2H); m 7.32 (1H); m 8.04 (1H); m 8.28 (2H); s 8.41 (3H); m 8.95 (1H); s 9.12 (6H).

C₁₁H₁₆ (148.2) Ber. C 89.12 H 10.88 Gef. C 89.37 H 10.78

b) **8** wurde ebenfalls aus 4.5 g **2** und 45 mMol *Triphenylphosphinmethylen*, wie bei **7** beschrieben, synthetisiert (NMR-Vergleich mit dem Photoprodukt).

Pyrolyse von 2: 1.0 g **2** wurden in einem auf 0.1 Torr evakuierten 120-ccm-Bombenrohr unter Stickstoff 2 Stdn. auf 200° erwärmt. Nach Destillation im Kugelrohr (50 Torr, 100°) erhielten wir ca. 950 mg (95%) farbloses Öl, das laut Gaschromatogramm und NMR-Analyse die Komponenten **1**, **3** und **11** im Verhältnis 3 : 72 : 25 enthält. *4.4.7-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]hepten-(6)-on-(2)* (**11**) wurde gaschromatographisch isoliert (Säule: Carbowax, Temp. 130°, 300 ccm N₂).

²⁴) C. G. Scouten, F. E. Barton, J. R. Burgess, P. R. Story und J. F. Garst, Chem. Commun. 1969, 78.

²⁵) W. Hückel und F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 528, 65 (1937).

IR (Film): $\nu_{\text{C=O}}$ 1740/cm. — UV (Äthanol): λ 303 nm (ϵ 200), 220 (1000) und 208 (2600).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ (150.2) Ber. C 79.95 H 9.39 Gef. C 79.87 H 9.42 Mol.-Gew. 150 (M^+)

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 119—120° (Methanol).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (330.3) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 57.98 H 5.60 N 16.79

Umsetzung von 2 mit AgBF_4 : 45 mg **2** wurden in 0.4 ccm CDCl_3 in einem NMR-Röhrchen mit katalytischen Mengen AgBF_4 (wasserfrei) versetzt. Nach 3 Min. zeigte das NMR-Spektrum vollständige Isomerisierung zu **1** und **3** im Verhältnis von ca. 7 : 93 an.

Isomerisierung von 2 mit Säuren: 1.5 g (10 mMol) **2** wurden in 50 ccm absol. Äther mit 300 mg *p*-Toluolsulfonsäure bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der Säure mit wäbr. NaHCO_3 -Lösung und Destillation im Kugelrohr (50 Torr, ca. 100°) erhielt man 1.2 g farbloses Öl, das nach der NMR-Analyse **1** und **3** im Verhältnis von ca. 11 : 89 enthielt.

[44/72]