

41. Zur Photochemie des Caryophyllens und des *iso*-Caryophyllens Umlagerungen ihrer 1,5-Diensysteme nach direkter π, π^* -Anregung in flüssiger Phase

von K. H. Schulte-Elte und G. Ohloff

Firmenich & Cie, Laboratoire de Recherches, Genève

(30. XI. 70)

Summary. When caryophyllene (**1**) and isocaryophyllene (**2**) are irradiated at their π, π^* -transitions ($\lambda \leq 253.7$ nm) they rearrange relatively rapidly and in high yield to mixtures of isomeric sesquiterpene hydrocarbons. Compounds **3–11**, the structural determinations of which are described, represent 90% of the photoisomers. All the rearrangements involve the 1,5-diene system, and, with the exception of *cis-trans* isomerizations, fragmentation of the doubly allylic σ -bond and disappearance of the trisubstituted double bond always occur. The cyclopropane, acetylene, allene, and 1,5-diene compounds resulting are the first examples of this type of photoisomerization products obtained from unconjugated monomeric 1,5-dienes by direct excitation with light. Their formation appears to be stereospecific, and is dependent on the stereochemistry of the double bond system in **1** and **2**. In addition to the *cis*-isomer **2** caryophyllene yields only compounds **3**, **4**, and **5**, while from isocaryophyllene, compounds **8**, **9**, **10** and **11** are formed in addition to **1**. The only isomerization products common to both caryophyllenes (**1** and **2**) are **6** and **7**. This behaviour and the lack of positive identification of a biradical (triplet) intermediate lead to the probable conclusion that the greater part of the photoisomerization occurs directly from the excited singlet states. Possible mechanisms for the formation of the photoisomerization products are discussed.

Die Sesquiterpene (–)-Caryophyllen (**1**) und (–)-*iso*-Caryophyllen (**2**) zeigen nach vorliegender Untersuchung eine für 1,5-Diene ungewöhnliche Empfindlichkeit gegenüber UV.-Licht der Wellenlänge $\lambda \leq 253,7$ nm. Beide Kohlenwasserstoffe gehen im Verlaufe ihrer direkten Bestrahlung mit Hg-Dampflampen in verdünnter, flüssiger Phase rasch und in hohen Ausbeuten in Gemische isomerer Sesquiterpene über, mit deren Zusammensetzung und Bildungsweise wir uns näher beschäftigt haben.

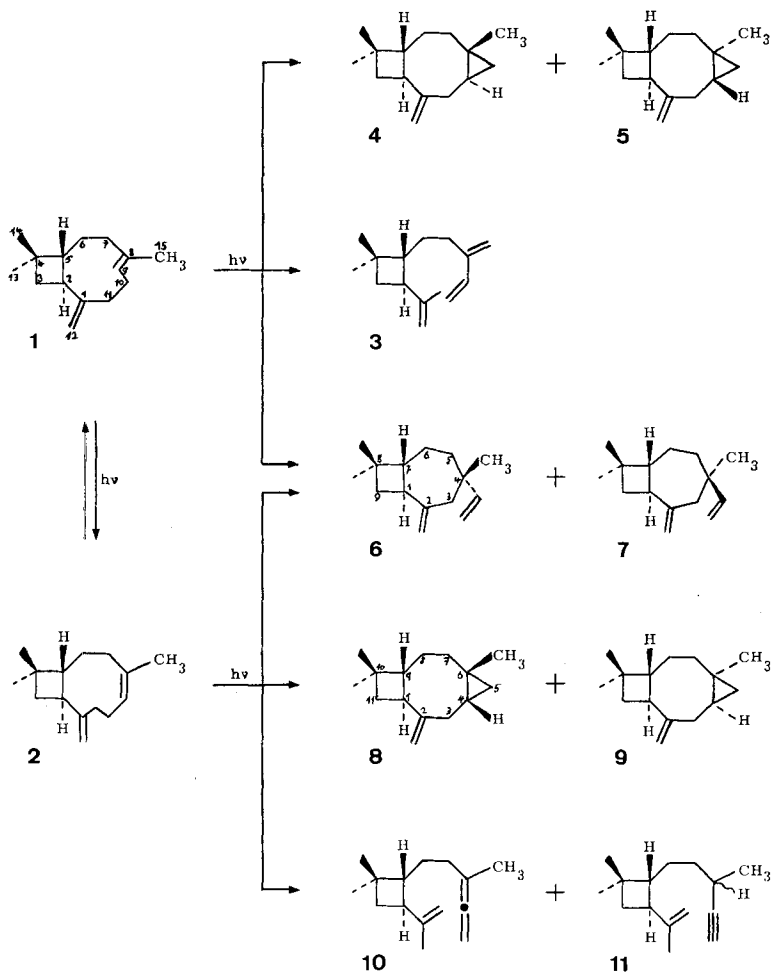
Photoisomerisierung des (–)-Caryophyllens (1). – Bei der unter N_2 ausgeführten Belichtung einer Lösung von 7,5 g (–)-Caryophyllen in 140 ml Diäthyläther mit einer Hg-Hochdrucklampe (*Philips* HPK 125 Watt¹⁾ Quarzapparatur) beobachteten wir eine maximale Umwandlungsgeschwindigkeit von ca. 1,2 g **1** pro Stunde. Bereits nach 10 Std. Belichtung war **1** praktisch vollständig umgesetzt. In einer Ausbeute von ca. 67% hatte sich ein Gemisch von mindestens 15 isomeren Kohlenwasserstoffen gebildet, welches destillativ leicht von höhermolekularen Photolyseprodukten abgetrennt werden konnte. Für insgesamt 12 der Photoisomeren (ca. 95% des Destillates) wurden die während der Belichtung auftretenden Konzentrationsänderungen ermittelt (s. Tabelle 1).

¹⁾ Die Charakteristik ihrer Lichtemission ist etwa der einer «medium pressure lamp», z. B. Typ *Hanovia* 100 Watt, gleichzusetzen. Von ihrer Gesamtemission werden ~2% bei 253,7 nm und ca. 8% darunter im Bereich bis 220 nm abgegeben [1].

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die gebildeten Photoisomeren bis auf die als *iso*-Caryophyllen (**2**) und als Trien **3** erkannten Verbindungen unter den Versuchsbedingungen photostabil sind. Nur **2** und **3** werden selbst wieder photolysiert.

Von den aus **1** und **2** erhaltenen Photoprodukten haben wir die zusammen über 90% ausmachenden 9 Hauptisomeren isoliert und – wie weiter unten noch darzulegen ist – als die Kohlenwasserstoffe der Strukturen **3–11** identifiziert.

Formelschema 1



Bildungsgeschwindigkeiten und Zusammensetzung der Photoprodukte aus **1** liessen sich durch Variation der Belichtungstemperaturen oder der Lösungsmittel nur wenig beeinflussen (vgl. Tabelle 2). So ergab eine Erhöhung der Temperatur von -40° auf 90° zwar einen deutlichen Anstieg der maximalen Umsetzungsgeschwindigkeit (ca. 20%), jedoch konnte dadurch keine Beschleunigung der Photoisomerenbildung erzielt werden. Man beobachtete lediglich eine Zunahme der polymeren Anteile im

Tabelle 1. Photoisomerisierungsverlauf des Caryophyllens (1) durch Belichtung mit einer Hg-Hochdrucklampe^{a)}

| Verbindung | Zusammensetzung des Photoisomerengemisches in % | | | | | | | | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| | A | B | 3 | C | D | 6 | 7 | 8 | 9 | 2 | 4 | 1 | 5 |
| GC.-Retentionszeit (Min.) ^{b)} | 10,5 | 10,7 | 10,8 | 11,0 | 12,0 | 13,0 | 14,0 | 15,5 | 16,0 | 18,0 | 19,0 | 20,5 | 21,5 |
| Nach 0,5 Std. | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,6 | 2,1 | - | - | 1,2 | [0,3] | 92,0 | 3,0 |
| Nach 1 Std. | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 1,0 | 0,5 | 0,8 | 4,0 | 0,1 | 0,1 | 2,2 | 0,8 | 84,0 | 6,0 |
| Nach 5 Std. | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 3,0 | 1,1 | 3,8 | 14,8 | 1,0 | 1,0 | 10,0 | 4,5 | 28,0 | 30,0 |
| Nach 8 Std. | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 4,5 | 2,0 | 5,0 | 18,0 | 1,5 | 2,0 | 13,0 | 5,5 | 6,0 | 40,0 |
| Nach 10 Std. | 1,5 | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 2,0 | 6,5 | 20,0 | 2,2 | 2,8 | 10,0 | 6,0 | - | 42,0 |
| Nach 30 Std. | 1,5 | 1,5 | 0,1 | 5,5 | 2,5 | 7,6 | 20,8 | 4,5 | 6,5 | - | 6,5 | - | 43,0 |

a) Philips HPK 125 Watt; Belichtungsapparat I (vgl. exp. Teil); Belichtungsansatz: 7,5 g 1 in 140 ml Diäthyläther; 15°; N₂.

b) Gas-Chromatograph: Modell 700-A Autoprep; 5-m-Glaskolonne (Ø ~4,5 mm); stationäre Phase: 30% Carbowax 20 M auf Chromosorb; Temp. 165°; Gasstrom: 170 ml He/Min.

Tabelle 2. Photoisomerisierung des Caryophyllens (1) durch Belichtung mit einer Hg-Hochdrucklampe^{a)} unter variierten Bedingungen

| Ansatz und Belichtungsbedingungen | Belichtungs- dauer | Maximale Umsetzungs- geschwin- digkeit g/Std. | Um- satz % | Ausbeute | | Zusammensetzung des Photoisomerengemisches in % | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|------|------|
| | | | | an Iso- merenge- misch % | an Iso- merenge- misch % | A | B | 3 | C | D | 6 | 7 | 8 | 9 | 2 | 4 | 1 |
| 7,5 g 1 in 140 ml Diäthyläther; 15°; N ₂ | 10 | 1,2 | 100 | 67 | 1,5 | 1,0 | 1,0 | 5,0 | 2,0 | 6,5 | 20,0 | 2,2 | 2,8 | 10,0 | 6,0 | - | 42,0 |
| 5 g 1 in 140 ml Isooctan; -40°; N ₂ | 14 ^{b)} | 0,88 | 100 | 82 | 2,0 | 2,0 | 1,0 | 7,5 | 2,0 | 4,5 | 19,0 | 2,2 | 2,8 | 9,0 | 6,0 | - | 42,0 |
| 7,5 g 1 in 140 ml Isooctan; 90°; N ₂ | 19 ^{b)} | 1,15 | ~80 | 72 | 1,5 | 2,0 | 1,0 | 3,0 | 1,5 | 4,5 | 14,0 | 1,0 | 1,5 | 10,5 | 4,5 | 20,0 | 34,0 |
| 7,5 g 1 in 140 ml Hexan; 15°; unter Durchleiten von O ₂ | 4 ^{b)} | 0,9 | 45 | 58 | 3,0 | 3,0 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 2,0 | 8,0 | 0,1 | 0,1 | 9,0 | 2,0 | 54,0 | 17,0 |
| 7,5 g 1 in 140 ml Isopropanol; 15°; N ₂ | 10 | 1,15 | 100 | 70 | 1,0 | 2,0 | 1,0 | 6,0 | 1,0 | 4,0 | 18,0 | 2,2 | 2,8 | 8,0 | 7,0 | - | 40,0 |
| 7,5 g 1 in 140 ml Methanol; 15°; N ₂ | 10 | 1,05 | 100 | 68 | 2,0 | 3,0 | 1,0 | 7,0 | 2,0 | 5,0 | 20,0 | 2,2 | 2,8 | 10,0 | 6,0 | - | 39,0 |

a) Philips HPK 125 Watt; Belichtungsapparat I (vgl. exp. Teil).

b) Beeinträchtigung der Isomerisierungsgeschwindigkeit durch feste Abscheidungen am Lampenschacht (vgl. exp. Teil).

Photolysat um ca. 16%. Auch bei der Durchführung der Belichtungen in so verschiedenen Lösungsmitteln wie Diäthyläther, Isooctan, Hexan, 2-Propanol oder Methanol entstanden die Gemische der Photoisomeren in nahezu gleicher Zusammensetzung und in einem relativ engen Ausbeutebereich zwischen 67% und 72% (vgl. Tabelle 2). Die höchsten Ausbeuten an isomeren Verbindungen (ca. 82%) wurden erhalten, als wir die Anfangskonzentration an **1** auf ca. 3% herabsetzten und die Belichtung unter Stickstoff bei Temperaturen um -40° in Isooctan ausführten²⁾.

Die Anwesenheit von reinem Sauerstoff in der Belichtungslösung beeinträchtigte den Ablauf der Isomerisierungsprozesse selbst nur geringfügig (vgl. Tabelle 2). Als reaktionshemmend erwiesen sich dabei lediglich die schon nach kurzer Induktionsperiode ausfallenden Autoxydationsprodukte, denn diese unterbanden die weitere Anregung von **1** fast vollständig durch ihre Filterwirkung.

Dagegen hing die Produktzusammensetzung stark von der Wellenlänge des einstrahlten Lichtes ab. Die Belichtung von **1** in Diäthyläther mit einer Hg-Niederdrucklampe³⁾ unter N_2 lieferte nach über 90-proz. Umsatz ein Isomergemisch, in dem jetzt das Trien **3** (30%) und das *iso*-Caryophyllen (**2**) (23%) als Hauptphotoisomerisierungsprodukte vorlagen. Die übrigen Photoisomeren waren in etwa dem gleichen Mengenverhältnis gebildet worden wie bei der Anregung mit dem Licht der Hg-Hochdrucklampe (vgl. Tabelle 3).

Im Einstrahlungsbereich der Hg-Niederdrucklampe übertrifft demnach das Caryophyllen (**1**) in seiner Lichtempfindlichkeit sein *cis*-Isomeres **2** und sogar das Trien **3** erheblich. Wie eine vergleichsweise ausgeführte Belichtung des Gemisches von Caryophyllen und Trien **3** im Verhältnis von 1:1 mit der Hg-Hochdrucklampe zeigte, ist dies auch im Bereich unterhalb von $\lambda = 253,7$ nm der Fall. **1** wurde dabei etwa 4mal schneller photolysiert als das Trien **3**⁴⁾. Eine Beeinflussung der Produktzusammensetzung trat durch die Anwesenheit von **3** nicht ein. Allerdings war dadurch die Geschwindigkeit der Umsetzung von **1** um ca. 80% geringer als bei den Belichtungen ohne Zusatz von **3**⁵⁾.

Photoisomerisierung des (-)-*iso*-Caryophyllens (2**).** – Die genaue Verfolgung des Photolyseablaufs von Caryophyllen (**1**) hatte gezeigt, dass die gebildeten Photoisomeren bis auf *iso*-Caryophyllen und das Trien **3** photostabil sind (vgl. Tabelle 1). **2** durchlief gut erkennbar ein Bildungsmaximum und war nach ca. 30 Std. Belichtung vollständig umgesetzt. Die in kleineren Mengen entstandenen Cyclopropanderivate **8** und **9** waren erst nach 2-stdg. Belichtung nachweisbar. Daraus konnte geschlossen

²⁾ Allerdings traten dann bei der von uns verwendeten Tauchlampenanordnung graubraune Ablagerungen am Lampenschacht auf, die die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit rasch verminderten. Daher empfiehlt sich für präparative Ansätze die Photolyse in Diäthyläther bei 15° .

³⁾ Lichtemission zu mehr als 92% bei 253,7 nm. Es ist praktisch kein kürzerwelliges Licht im Spektrum vorhanden [1].

⁴⁾ Folgeprodukte der Photolyse von **3** sind bisher nicht isoliert worden.

⁵⁾ **3** lässt in seinem UV.-Spektrum (in Äther) ausser den Hauptbanden bei 226 nm ($\epsilon = 18000$) und 206 nm ($\epsilon = 16000$) Endabsorptionen bis ca. 260 nm erkennen; es überdeckt somit gerade den für das Caryophyllen wirksamen Emissionsbereich der verwendeten Hg-Dampflampen. Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher wohl hauptsächlich auf die Filterwirkung von **3** zurückzuführen, wengleich das zusätzliche Auftreten von Lösprozessen nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 3. Photoisomerisierung des *Caryophyllens* (1) durch Belichtung mit Hg-Niederdrucklampen^{a)}

| Ansatz und Belichtungsbedingungen | Belichtungs-dauer Std. | Maximale Umsetzungs-geschwindigkeit g/Std. | Um-satz % | Zusammensetzung des Photoisomerengemisches in % | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------|--|-----------|---|------|-----------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|------|-----|------|------|
| | | | | A | 3 | F ^{b)} | G ^{b)} | 6 | 7 | 8 | 9 | 2 | 4 | 1 | 5 |
| 30 g 1 in 960 ml Diäthyläther; ~30°; | 36 | 0,45 | 56 | 1,0 | 14,0 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 3,0 | 0,1 | 0,1 | 8,0 | 1,0 | 63,0 | 7,0 |
| N ₂ ; Belichtungsapparat II ^{a)} | 96 | - | 92 | 1,0 | 30,0 | 1,0 | 1,0 | 2,5 | 6,0 | 0,2 | 0,2 | 23,0 | 2,0 | 15,0 | 15,0 |

a) Belichtungsapparat II; weitere Beschreibung vgl. exp. Teil.

b) Die bisher nicht rein isolierten Verbindungen F und G können nach ihren gas-chromatographischen Daten mit C und D (vgl. Tabelle 1) identisch sein.

Tabelle 4. Photoisomerisierung des iso-Caryophyllens (2) durch Belichtung mit einer Hg-Hochdrucklampe^{a)}

| Verbindung | Zusammensetzung des Photoisomerengemisches in % | | | | | | | | | | | |
|--|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 11 | 10 | H | J | 6 | 7 | 8 | 9 | 2 | 4 | 1 | 5 |
| G.C.-Retentionszeit (Min.) ^{b)} | 10,0 | 10,3 | 11,0 | 12,7 | 13,0 | 14,0 | 15,5 | 16,0 | 18,0 | 19,0 | 20,5 | 21,5 |
| Nach 1 Std. | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,2 | 1,0 | 1,4 | 3,2 | 92,0 | - | e) | - |
| Nach 2 Std. | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 0,3 | 0,3 | 2,0 | 3,0 | 6,0 | 84,0 | <0,4 | - | 1,5 |
| Nach 4 Std. | 1,8 | 1,3 | 1,2 | 0,3 | 0,5 | 3,5 | 5,5 | 12,0 | 70,0 | 0,4 | - | 3,5 |
| Nach 24 Std. | 5,0 | 5,0 | 4,0 | 1,0 | 2,0 | 11,0 | 16,1 | 37,0 | 9,0 | 0,9 | - | 9,0 |
| Nach 38 Std. | 6,0 | 5,0 | 4,0 | 1,0 | 2,0 | 12,0 | 18,0 | 40,0 | 1,0 | 1,5 | - | 10,0 |

a) Philips HPK 125 Watt; Belichtungsapparat I (vgl. exp. Teil); Belichtungsansatz: 7,5 g 2 in 140 ml Diäthyläther; 15°; N₂.

b) Bedingungen vgl. Tabelle 1.

c) 1 war nicht direkt zu beobachten; weniger als 1%.

werden, dass sie spezifische Photolyseprodukte von **2** darstellen. Dies liess sich durch eine gesondert ausgeführte Belichtung von reinem **2** erhärten. Belichtete man nämlich eine 5-proz. Lösung von **2** in Diäthyläther unter den gleichen auf **1** angewandten Bedingungen, so fanden sich unter den in 70-proz. Ausbeute erhaltenen Photoisomeren (vgl. Tabelle 4) jetzt die Verbindungen **8** und **9** als Hauptprodukte. Ihr Bildungsverhältnis von $\sim 1:2$ stimmt mit dem im Ansatz von **1** gefundenen überein.

Daneben waren die Kohlenwasserstoffe **4–7** in geringerer Ausbeute, jedoch gleichen Konzentrationsverhältnissen entstanden (vgl. Tabelle 4). Das Trien **3** konnte nicht nachgewiesen werden. Dafür hatten sich zusätzlich das Acetylderivat **11**, die Allenverbindung **10** und zwei weitere, hier mit **H** und **J** bezeichnete Isomere gebildet, deren Struktur wir bisher nicht vollständig aufgeklärt haben.

Die beiden Cyclopropanverbindungen **4** und **5** traten unter den Photoisomeren des *iso*-Caryophyllens (**2**) erst nach ca. 60-min. Belichtungsdauer in Erscheinung. Für ihre Bildung ist daher ebenso eine vorgelagerte photochemische Isomerisierung von **2** zu **1** anzunehmen, wie das umgekehrt für die Bildung von **8** und **9** bei der Belichtung des Caryophyllens (**1**) der Fall war. Dafür spricht, dass ihr Bildungsverhältnis von 1:7 sowohl im Belichtungsansatz von **1** als auch in demjenigen von **2** gleich war.

Allerdings liess sich dabei das intermediäre Auftreten von **1** nicht direkt beobachten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass seine besondere Lichtempfindlichkeit eine Anreicherung bis zu nachweisbaren Mengen⁶⁾ verhinderte.

Die bei der Photolyse von *iso*-Caryophyllen (**2**) gemessene Umlagerungsgeschwindigkeit erreichte nur die Hälfte des Anfangswertes von Caryophyllen (**1**), und bis zum vollständigen Verschwinden von **2** benötigte man sogar die vierfache Zeit. Im Unterschied zu **1** zeigte **2** nur eine geringe Isomerisierungsneigung im Licht von Hg-Niederdrucklampen.

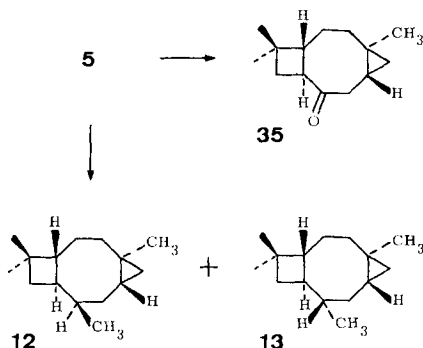
Strukturaufklärung der aus **1 und **2** erhaltenen Photoisomeren.** – Die Hauptmenge (95%) der durch Photolyse von (–)-Caryophyllen (**1**) und (–)-*iso*-Caryophyllen (**2**) entstandenen isomeren Kohlenwasserstoffe konnte nach destillativer Anreicherung durch präparative Gas-Chromatographie rein gewonnen werden. Im folgenden beschreiben wir die Strukturaufklärung der **9** im ersten Formelschema zusammengestellten Photoisomeren **3–11**. Von den mit **A–J** bezeichneten Verbindungen (vgl. Tabellen 1–4) kennen wir bisher nur Teilstrukturen, die an dieser Stelle nicht behandelt werden.

1. Die vier diastereoisomeren tricyclischen Cyclopropanverbindungen **4**, **5**, **8** und **9**. Für die als Hauptprodukt aus **1** erhaltene Verbindung **5** konnte das Vorliegen nur einer Doppelbindung und damit eine tricyclische Struktur bereits aus seinem Verhalten bei der katalytischen Hydrierung abgeleitet werden. Unter Aufnahme von einem Mol-Äqu. H₂ entstanden zwei gesättigte, isomere Kohlenwasserstoffe (**12** und **13**), deren NMR.-Spektren die Bildung einer sekundären Methylgruppe durch ein Dublett bei 0,76 ppm bzw. 1,08 ppm anzeigten. Die semicyclische Lage der Doppelbindung in **5** ging ebenfalls aus dem Verlauf seiner Ozonolyse hervor, welche neben Formaldehyd ausschliesslich ein Keton (**35**) vom Smp. 72° [2] lieferte. Sowohl **5** als auch seine sämtlichen Umwandlungsprodukte zeigten IR.-Banden bei 3060 und

⁶⁾ Unglücklicherweise erlaubte uns das gas-chromatographisch fast gleiche Verhalten von **8**, **1** und **9** keinen Nachweis des Caryophyllens (**1**) unter 1%.

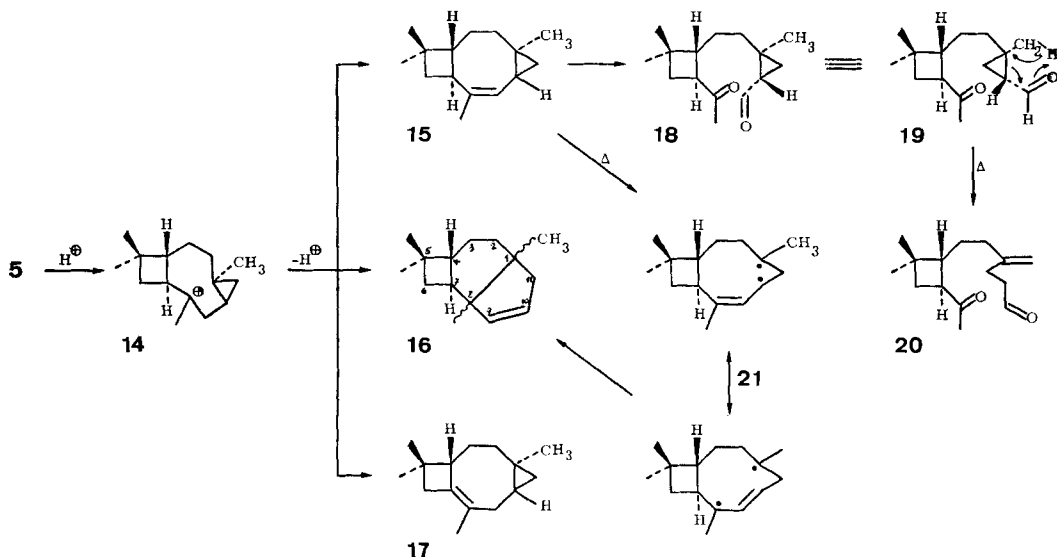
1010 cm^{-1} sowie in ihren NMR.-Spektren zwei Protonen entsprechende Signalgruppen zwischen 0,0 und 0,6 ppm. Diese spektralen Daten deuten das Vorliegen von Cyclopropanringen an [3].

Formelschema 2



Die eindeutige Strukturzuordnung im Sinne der Formel **5** ist durch Röntgen-Strukturanalyse der α -Bromverbindung des Ketons **35** ausgeführt worden [2]. Ein chemischer Beweis für das Vorliegen eines *trans*-verknüpften Cyclopropanringes in **5** gelang schliesslich durch die im folgenden Schema wiedergegebene Sequenz von Reaktionen.

Formelschema 3



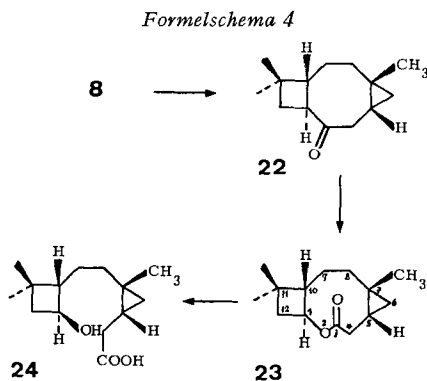
Sie schliesst mit der thermischen Isomerisierung der Dicarboxylverbindung **18** ab, die bei 200° in der Gasphase in die valenzisomere Verbindung **20** übergeht. Nach den mechanistischen Vorstellungen der sigmatropen homo[1,5]-Verschiebungen [4] an *cis*-1-Alkyl-2-formyl-cyclopropanen [5] vom Typ **18** kann nur die an der Reaktion unmittelbar beteiligte 1-Alkylgruppe die Doppelbindung ausbilden. Die Entstehung

von **20** erfordert einen Übergangszustand **19**, in welchem die Aldehyd- und die Methyl-Gruppe *cis*-ständig zueinander angeordnet sein müssen. Die hierfür notwendige Ausgangsverbindung **18** fiel bei der reduktiven Aufarbeitung des Ozonids von **15** an. Der Kohlenwasserstoff **15** selbst bildete sich beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von **5** in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in 57% Ausbeute.

Neben **15** entstanden bei dieser Reaktion aus **5** zwei weitere Isomere in 37-proz. bzw. 15-proz. Ausbeute, für die wir besonders auf Grund ihrer spektralen Daten die vorläufigen Strukturen **16** und **17** annehmen. **17** zeigt in seinem NMR.-Spektrum kein Vinylproton, dafür aber ein 3 Protonen entsprechendes Singulett bei 1,48 ppm, was eine Methylgruppe auf einer Doppelbindung anzeigt. Daneben erscheinen unverändert zwischen dem Tetramethylsilan-Signal und 0,9 ppm die Signalgruppen der Cyclopropanprotonen, während um 1,0 ppm die 3 Singulette der 3 tertiären Methylgruppen auftreten. **16** bietet dagegen nach seinem spektralen Verhalten keine Hinweise für das Vorhandensein eines Cyclopropanringes mehr. Vielmehr zeigen die zusammen 12 Protonen repräsentierenden 4 Singulette um 1,0 ppm ausschliesslich tertiäre Methylgruppen an. Ein verbreitertes Multiplett bei 5,54 ppm (2 H) weist auf eine disubstituierte Doppelbindung hin. Bei verlängerter Einwirkung von *p*-Toluolsulfonsäure auf **5** stieg die Ausbeute an **16** unter gleichzeitigem Verschwinden der übrigen Isomeren.

Die Bildung von **15**, **16** oder **17** aus **5** lässt sich als eine säurekatalysierte Isomerisierungsreaktion über das Homocyclopropylcarbinol-Ion **14** verstehen. Durch eine einfache Deprotonierung entstehen vornehmlich **15** und **17**, während **16** unter Einbeziehung des Cyclopropanringes als stabiles Endprodukt gebildet wird. Mit Struktur **16** stimmt auch unser Befund überein, dass diese Verbindung bei der thermisch ausgelösten Isomerisierung ($> 300^\circ$) von **15** das einzige Isomerisierungsprodukt darstellt. Das resonanzstabilisierte Diradikal **21** sollte dabei im Übergangszustand auftreten. Obgleich in **15** ein gleichartiges Strukturelement (1-Vinyl-2-methyl-cyclopropyl-Gruppe) wie in Δ^4 -Caren vorliegt, sind keine Anzeichen dafür vorhanden, dass eine 1,5-Wasserstoffverschiebung stattfindet [5].

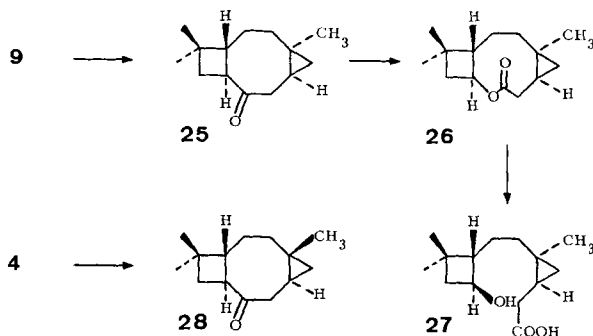
Als zweites der vier diastereoisomeren Cyclopropanverbindungen konnte dann – wie bereits berichtet [2] – das aus *iso*-Caryophyllen (**2**) in 12-proz. Ausbeute entstandene Photolyseprodukt **8** ($\alpha_D = +132^\circ$) ebenfalls mit Hilfe der Röntgen-Strukturanalyse aufgeklärt werden.



Auf der Grundlage dieser Ergebnisse gelang dann die Zuordnung der beiden noch verbleibenden Cyclopropanderivate **9** und **4** durch vergleichende chemische und spektroskopische Untersuchungen. Beide Photoisomere hatten sich bereits durch ihre charakteristischen spektralen Merkmale (vgl. exp. Teil) als die zu **5** und **8** diastereoisomeren Cyclopropanverbindungen zu erkennen gegeben. **9** lieferte bei der Ozonisierung ein flüssiges Keton **25** ($\alpha_D = +161^\circ$), das durch Einwirkung von *m*-Chlor-

perbenzoesäure glatt in das Lacton **26** ($\alpha_D = -70^\circ$) überging. Die dazugehörige Hydroxycarbonsäure vom Smp. 72° zeigte das entsprechend Struktur **27** zu erwartende Signal für nur ein Carbinolproton bei 3,7 ppm, und weiterhin stimmt ihr NMR.-Spektrum mit demjenigen der Hydroxycarbonsäure **24** (Smp. 105°) überein, die wir auf dem im Formelschema 4 angegebenen Weg aus dem bekannten Keton **22** [2] über das Lacton **23** erhielten. Dies ist nur dann möglich, wenn in Verbindung **9** die gleiche Verknüpfung des Dreiringes mit dem Achtring vorliegt wie in **8**. Das Hauptphotoisomerisierungsprodukt aus *iso*-Caryophyllen (**2**) ist demnach mit der Strukturformel **9** vollständig beschrieben.

Formelschema 5

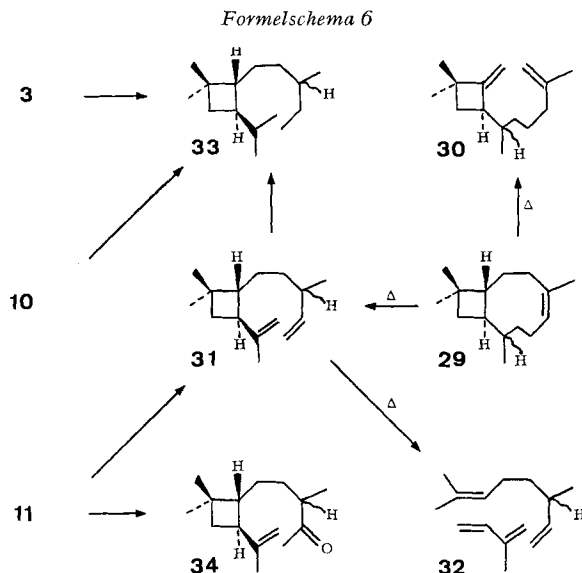


Für das vierte, tricyclische Photoisomere dieser Reihe, das aus **1** in ca. 6-proz. Ausbeute entstehende Cyclopropanderivat ($[\alpha]_D = +87^\circ$) bleibt somit nur die Strukturformel **4** übrig. Durch Ozonolyse erhielten wir daraus ein Keton vom Smp. 86° , dessen analytische und spektroskopische Daten mit Struktur **28** übereinstimmen.

2. Die bicyclischen Photolyseprodukte **6** und **7**. Die bei der Photolyse sowohl von **1** als auch von **2** in etwa gleicher Ausbeute und gleichem Mengenverhältnis gebildeten Bicyclo[5,2,0]nonan-Derivate **6** und **7** wurden in einfacher Weise durch Vergleich ihrer spektralen Daten mit denen authentischer Verbindungen identifiziert, die früher [6] bei der Thermolyse der beiden Caryophyllene erhalten und strukturell aufgeklärt worden waren.

3. Die monocyclischen Photolyseprodukte **3**, **10** und **11**. Die Strukturen der drei Photoisomeren **3**, **10** und **11** liessen sich eindeutig aus ihren charakteristischen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften ableiten. Bei der katalytischen Hydrierung bildet sich aus allen 3 Isomeren unter Aufnahme von jeweils 3 Mol-Äqu. H₂ ein identisches Hydrierungsprodukt **33**, was das Vorliegen monocyclischer Verbindungen mit gleichem Kohlenstoffgerüst anzeigt. Ihr Zuordnung als Cyclobutan-derivate konnte nach Beobachtungen getroffen werden, die wir bei Untersuchungen über die thermische Isomerisierung von Dihydro-*iso*-Caryophyllen (**29**) gemacht haben. **29** lieferte nämlich bei $\geq 390^\circ$ in der Gasphase neben dem als Hauptprodukt entstehenden Dien **30** in geringer Menge eine zweite Verbindung, die alle thermischen und spektroskopischen Eigenschaften der Struktur **31** aufwies⁷⁾. So zerfiel **31** bereits um 390° in einer für Cyclobutane charakteristischen Weise [8] in Isopren und das

bekannte 2,6-Dimethyloctadien-(2,7) (**32**) [9]. Im IR.-Spektrum von **31** konnte man die charakteristischen Absorptionen einer Vinyl- und einer semicyclischen Doppelbindung erkennen. Das aus dem monocyclischen Kohlenwasserstoff **31** nach Aufnahme von 2 H₂ erhaltene Hydrierungsprodukt erwies sich mit der Perhydroverbindung **33** aus **3**, **10** und **11** als identisch.



Die Lage der Doppelbindungen im Trien **3** liess sich aus dem beobachteten UV.-Maximum bei $\lambda = 226$ nm ($\epsilon = 18000$), aus den IR.-Absorptionen für eine konjugierte Vinylgruppe (895, 985, 1595 und 3070 cm^{-1}) und zweier semicyclischer Doppelbindungen (880 und 1640 cm^{-1}) sowie aus dem NMR.-Spektrum ableiten [10]. Dieses lässt zusammenfallende Multiplette für 6 Protonen um 4,62 ppm zentriert erkennen, die den endständigen H-Atomen dieser Doppelbindungen zuzuordnen sind. Es zeigt ausserdem bei 1,08 die 6 Protonen der zwei geminalen Methylgruppen und bei 1,66 ppm die Methylgruppe auf der Doppelbindung an, die jeweils als Singulette auftreten.

Beim Photoisomeren **10** ging die endständige Anordnung der Allen-Gruppierung besonders aus den dafür charakteristischen IR.-Banden bei 1950 und 842 cm^{-1} hervor, während Absorptionen bei 882 und 1640 cm^{-1} eine semicyclische Doppelbindung anzeigten. Entsprechende Signale traten im NMR.-Spektrum bei 4,55 ppm (2 Allenprotonen), 4,62 ppm (2 Vinylprotonen) und bei 1,62 bzw. 1,65 ppm (6 Protonen für 2 Methylgruppen an der Doppelbindung) auf.

Im Photolyseprodukt **11** wurde das Vorliegen der endständig angeordneten Acetylenbindung durch scharfe Banden im IR.-Spektrum bei 2210 und 3300 cm^{-1}

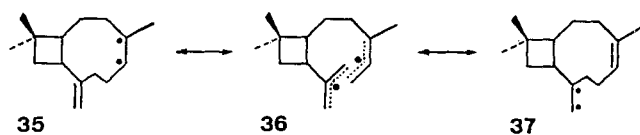
7) Die Entstehung von **30** und **31** aus **29** erfolgt hier in übersichtlicher Weise durch eine *retro-En*-Reaktion, wie sie von verschiedenen anderen Beispielen her bekannt ist (vgl. die Übersichtsartikel [7]).

ausgewiesen. Seine Isopropenylgruppe absorbierte bei 882, 1640 und 3070 cm^{-1} und führte im NMR.-Spektrum zu entsprechenden Signalen bei 4,61 ppm (2 Vinylprotonen) und 1,65 ppm (1 Methylgruppe an der Doppelbindung). Damit übereinstimmend lieferte **11** bei der partiellen katalytischen Hydrierung das Dien **31** und addierte in Gegenwart von $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HgO}$ leicht H_2O unter Bildung des Methylketons **34**.

Diskussion der Isomerisierungsmechanismen.—Alle bei der Photolyse der beiden Caryophyllene bisher aufgefundenen Umlagerungsreaktionen weisen als gemeinsame Merkmale das Verschwinden der trisubstituierten Doppelbindung und die Fragmentierung der doppeltallylischen Bindung zwischen C-10 und C-11 auf. In keinem Fall wurde eine an sich mögliche Einbeziehung des Cyclobutanringes in einen der Photolyseprozesse beobachtet⁸⁾. Die den Caryophyllenen durch direkte Einstrahlung in Lösung zugeführte elektronische Anregungsenergie wird demnach ausschliesslich im Bereich ihrer 1,5-Diensysteme wirksam. Durch Anregung der trisubstituierten Doppelbindungen allein lässt sich dabei keine chemische Reaktion auslösen, was aus der Lichtstabilität des von uns in die Untersuchungen einbezogenen 1,12-Dihydro-*iso*-caryophyllens (**29**) hervorgeht. Offensichtlich ist das Eintreten der Photoreaktionen an bestimmte Elektronenübergänge gebunden, wie sie erst in den 1,5-Diensystemen der Caryophyllene mit der stark angenäherten und konformativ weitgehend fixierten Lage ihrer Doppelbindungen möglich werden⁹⁾.

Die UV.-Spektren der Caryophyllene (vgl. Fig. 1 und 2) weisen zwar ausser dem Hauptmaximum bei 205 nm ($\epsilon = 9000$ bzw. 8000/Äther) keine dementsprechenden längerwelligen Nebenmaxima auf¹⁰⁾; sie lassen jedoch besonders bei höheren Konzentrationen ($> 0,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$) eine bis in den Bereich um 260 nm hineinragende Endabsorption erkennen, die solche Wechselwirkungen der Doppelbindungselektronen andeuten und die offenbar die Aufnahme des kurzwelligen UV.-Lichtes der verwendeten Hg-Dampflampen ermöglichen.

Die Frage nach den wirksam werdenden Anregungszuständen liess sich bisher nicht mit Sicherheit beantworten. So konnte das Auftreten diradikalischer Zwischenstufen



(**35–37**) mit Singulett- oder Triplett-Charakter nicht eindeutig nachgewiesen werden, da der Zusatz von Triplett-Quenchern (O_2 , 1,3-Diene) oder Triplett-übertragenden

⁸⁾ Das ein vergleichbares Strukturelement aufweisende α -Pinen lagert sich dagegen photochemisch sowohl durch direkte Anregung [11] als auch in Gegenwart geeigneter Triplett-Überträger [12] unter Öffnung des Cyclobutanringes um.

⁹⁾ Ähnliche Begünstigungen unsensibilisierter Photoreaktionen von isolierten Doppelbindungen durch Annäherungseffekte sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden (*inter al.* [13]).

¹⁰⁾ Die früher von *Naves et al.* [14] sowie von *Gillman et al.* [15] dem Caryophyllen zugeschriebenen zusätzlichen Maxima bei 280 bzw. 265 nm treten in den Spektren der von uns präparierten Kohlenwasserstoffe nicht auf. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Ricciardi* [16].

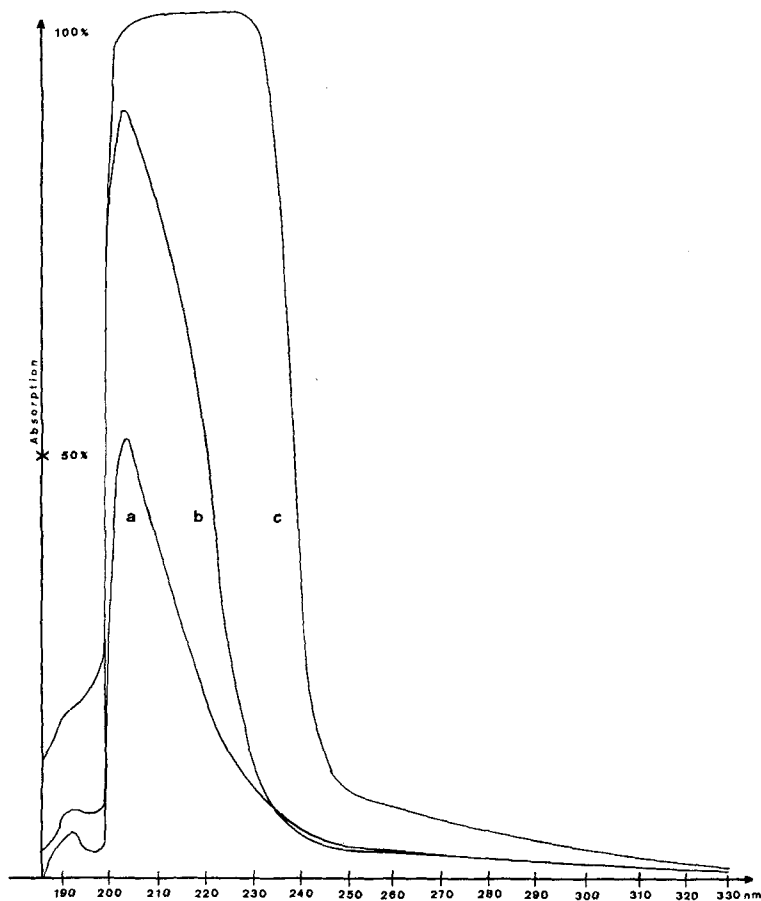


Fig. 1. UV.-Absorptionsspektrum des Caryophyllens (**1**) in Diäthyläther ($d = 10$ mm)
 Kurve a: 3,08 mg/l Kurve b: 14,45 mg/l Kurve c: 1,23 g/l

Sensibilisatoren (Aromaten, Ketone) zu keiner genügend signifikanten Beeinflussung der Umlagerungsprozesse führte¹¹⁾.

Lediglich die *trans-cis*-Isomerisierung der trisubstituierten Doppelbindung konnte durch die Gegenwart geeigneter Triplett-Überträger¹²⁾ beschleunigt werden. Nur für diese Umwandlungen sind daher auch Triplette als Zwischenstufen anzunehmen.

¹¹⁾ Die in Gegenwart von 1,3-Dienen zu beobachtende Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist mit grosser Wahrscheinlichkeit allein auf deren Filterwirkung zurückzuführen.

¹²⁾ Der Zusatz von Benzol ($E_T = 84$ kcal); Benzophenon ($E_T = 69$ kcal), Acetophenon ($E_T = 74$ kcal) oder Aceton ($E_T = 80$ kcal) führte nach früheren Untersuchungen [17] nur zur *trans-cis*-Isomerisierung der trisubstituierten Doppelbindung bzw. zur Bildung von Oxetanen (*Paterno-Büchi*-Reaktion) [18]. ($2\pi-2\pi$ -Cyclodimerisationen, wie sie bei Triplett-angeregten 1,5-Dienen häufig als Hauptreaktionen ablaufen [19], konnten als Photoreaktionen der Caryophyllene nicht beobachtet werden. Das Verhalten von **1** und **2** gegenüber Hg-Tripletten in der Gasphase haben wir allerdings nicht untersucht.

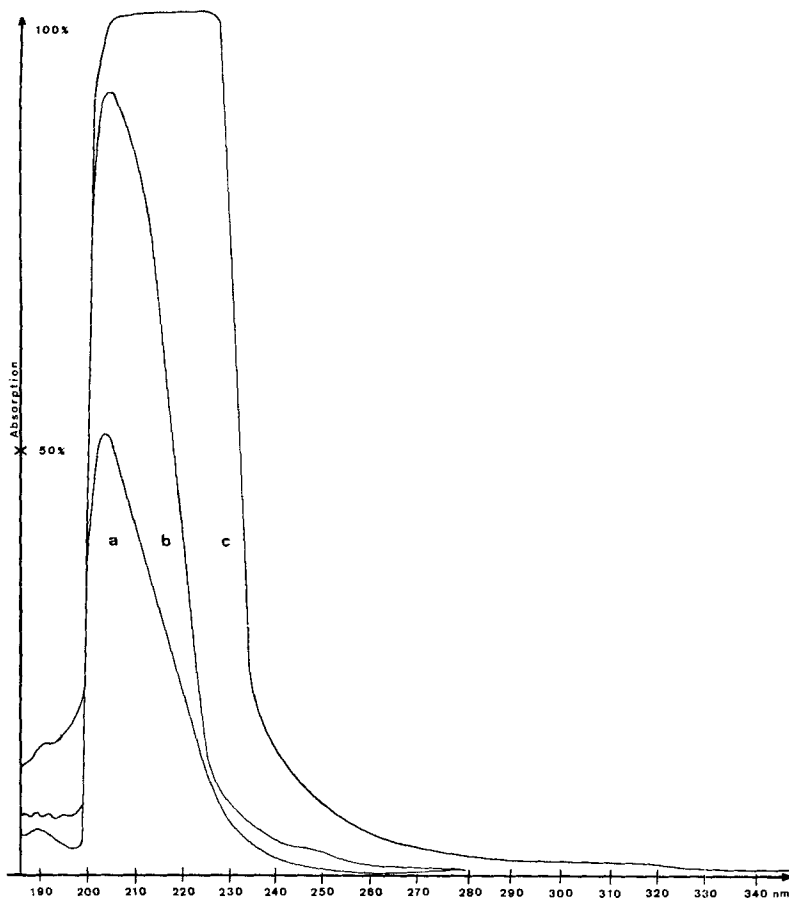


Fig. 2. UV.-Absorptionsspektrum des *iso*-Caryophyllens (**2**) in Diäthyläther ($d = 10$ mm)
 Kurve a: 2,89 mg/l Kurve b: 14,45 mg/l Kurve c: 1,15 g/l

Für alle anderen Photoisomerisierungen lassen unsere bisherigen Beobachtungen eher darauf schliessen, dass sie durch direkte Anregung der im Bereich unterhalb von 260 nm liegenden π, π^* -Übergänge eingeleitet werden und bereits aus den elektronischen Singulett-Anregungszuständen heraus ablaufen.

Dies sollte besonders an der Stereospezifität der Produktbildung zu erkennen sein, was tatsächlich in den meisten Fällen beobachtet wurde. Der dadurch vermittelte Einblick in die Isomerisierungsmechanismen wird im folgenden an den einzelnen Beispielen näher diskutiert.

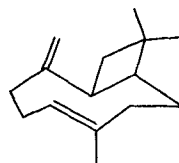
a) *Zum Bildungsmechanismus der Cyclopropanverbindungen.* Aus dem Photolyseverlauf des Caryophyllens und des *iso*-Caryophyllens (vgl. Tab. 1 und 2) lässt sich entnehmen, dass von den vier als Hauptprodukte gebildeten Cyclopropanverbindungen die *trans*-Isomeren **4** und **5** spezifisch aus Caryophyllen (**1**) entstehen, während die *cis*-Isomeren **8** und **9** ausschliesslich Photoisomerisierungsprodukte des *iso*-Caryophyllens (**2**) darstellen.

Die dafür ermittelten Bildungsverhältnisse von $\sim 1:7$ bzw. $\sim 1:2$ entsprechen angenähert den in **1** und **2** vorherrschenden Vorzugskonformeren mit «*endo*»- oder «*exo*»-Anordnung der an der Doppelbindung befindlichen Methylgruppe¹³⁾.

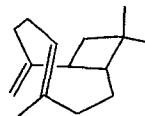
Schema der Vorzugskonformationen der Caryophyllene **1** und **2**

«*exo*»-Formen des Caryophyllens

(**1**) ($\geq 80\%$)



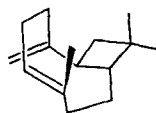
1a



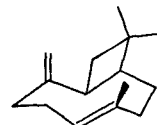
1b

«*endo*»-Formen des Caryophyllens

(**1**) ($\leq 20\%$)



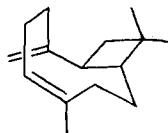
1c



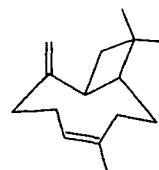
1d

«*exo*»-Formen des *iso*-Caryophyllens

(**2**) ($\sim 45\%$)



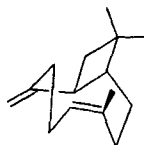
2a



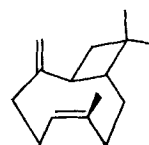
2b

«*endo*»-Formen des *iso*-Caryophyllens

(**2**) ($\sim 55\%$)



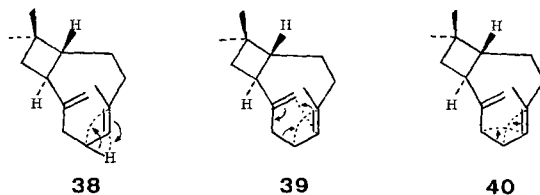
2c



2d

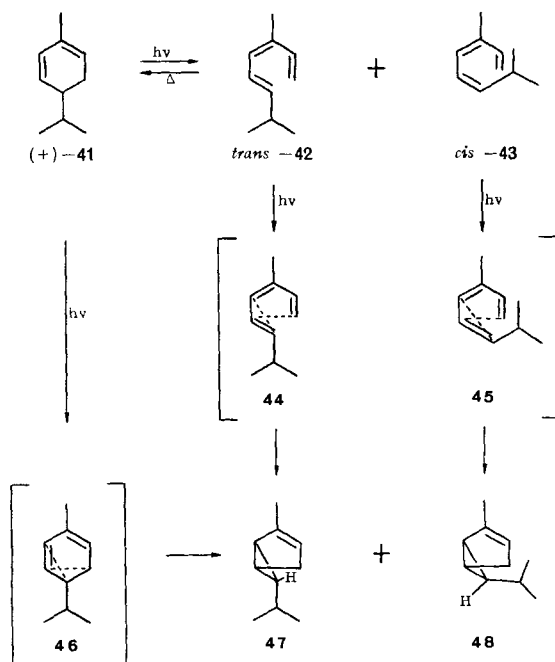
Sie deuten auf eine charakteristische Abhängigkeit der Bildungsmechanismen von den Konformationen des Doppelbindungssystems beider Caryophyllene hin und lassen, gemeinsam mit der Tatsache, dass keine Triplett-Anregungszustände nachweisbar sind, auf den Ablauf von Synchronmechanismen aus Singulett-Zuständen schliessen. Formal kommt dafür entweder eine 1,2-H-Verschiebung (Übergang **38**) oder eine 1,2-Alkylverschiebung mit oder ohne vinyloger Beteiligung der semicyclischen Doppelbindung (Übergänge **39** bzw. **40**) in Betracht.

¹³⁾ Diese prozentualen Gleichgewichtsverhältnisse der Vorzugskonformeren in **1** und **2** hatten sich aus Modellbetrachtungen und aus dem Reaktionsverlauf sowohl der Singulett-O₂-Addition [20] als auch der Epoxidation mit Persäuren [21] abschätzen lassen.



Die Bildung von Cyclopropanderivaten aus 1,5-Dienen auf dem Wege über die direkte Anregung wurde erstmals bei der UV.-Belichtung von Polyisopren- und Polybutadien-Filmen spektroskopisch nachgewiesen [22]. An reinen, monomeren 1,5-Dienen konnten solche zu Dreiringen führenden Isomerisierungen dagegen nur über die Triplett-Anregung mittels geeigneter Photosensibilisatoren ausgelöst werden [23]. Sie stellen andererseits bei 1,3-Dienen, 1,3,5-Trienen oder allgemein Olefinen mit konjugiert angeordneten, chromophoren Gruppen eine der häufigsten Photolysereaktionen dar [24].

Im Falle des (+)- α -Phellandrens (**41**), das hier als ein näher untersuchtes [25] und etwa vergleichbares Beispiel angeführt sei, ist die photochemische Bildung der Cyclopropanderivate **47** und **48** entweder direkt durch eine 1,2-Alkylverschiebung (Übergang **46**) oder indirekt durch eine intramolekulare «*trans*-Diensynthese» (Übergänge **44** bzw. **45**) aus den parallel entstehenden Trienen **42** und **43** denkbar.

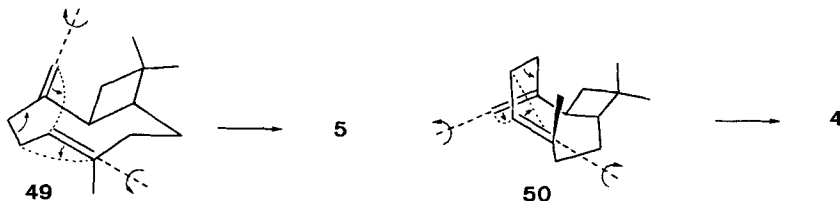


Welche der beiden Möglichkeiten zutrifft, war bisher wegen der Reversibilität der Trienbildung nicht eindeutig festzustellen. Jedoch weist die Beobachtung, dass **47** und **48** als Racemate anfallen [26], auf das Durchlaufen der Übergänge **44** bzw. **45** hin. Bei einer direkten Bildungsweise aus **41** wäre die Entstehung optisch aktiver Verbindungen zu erwarten gewesen, da ein synchroner Übergang **46** im Anregungszustand symmetrie-erlaubt ist [27] und somit unter Erhaltung der optischen Aktivität verlaufen sollte.

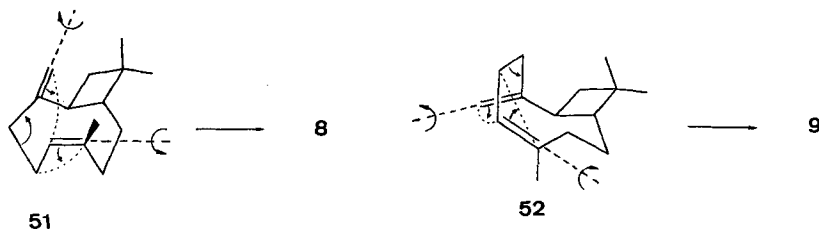
Die Produkte einer ebenfalls möglichen 1,2-H-Verschiebung sind im Photolysat des α -Phellandrens bisher nicht aufgefunden worden. Auch sonst sind Dreiringbildungen auf dem Wege über eine H-Verschiebung recht selten nachgewiesen worden [28].

Im Fall der beiden Caryophyllene kann nach den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht mit Sicherheit zwischen den drei mechanistischen Möglichkeiten 35–37 entschieden werden. Misst man jedoch der doppeltallylischen Bindung in **1** und **2** den Charakter einer dritten π -Bindung bei, so erscheint, in Analogie zum erwähnten Verlauf der photochemischen Dreiringbildung aus α -Phellandren, der alle 6 Zentren einschliessende Isomerisierungsmechanismus **36** am wahrscheinlichsten¹⁴⁾. Er wäre formal als eine intramolekulare «*trans*-Diensynthese» anzusprechen [29], für die die Symmetrieregeln einen synchronen Verlauf dann gestatten, wenn die sterischen Gegebenheiten in den angeregten Caryophyllenen die Einstellung eines Überganges entweder vom Typ $\pi 4 s + \pi 2 a$ [hier $\pi 2 s + \sigma 2 s + \pi 2 a$] oder $\pi 4 a + \pi 2 s$ [hier $\pi 2 a + \sigma 2 a + \pi 2 s$] ermöglichen [27].

Modellbetrachtungen zeigen, dass diese sterischen Forderungen in beiden Caryophyllenen ausreichend gut erfüllt werden. Sie erscheinen spannungsfrei und sterisch besonders günstig in der Vorzugskonformation **1a** des Caryophyllens vorzuliegen. Tatsächlich stellt die daraus nach Synchronübergang **49** zu erwartende *trans*-Cyclopropanverbindung **5** mit 35% Ausbeute das Hauptphotolyseprodukt aus **1** dar. Für die Bildung der zweiten, nur in 5-proz. Ausbeute erhaltenen Dreiringverbindung **4** setzt dieser Synchron-Mechanismus die Einstellung der Konformation **1c** im Übergang **50** voraus, die nach dem Modell erheblich gespannter erscheint und somit die geringe Ausbeute erklären könnte.



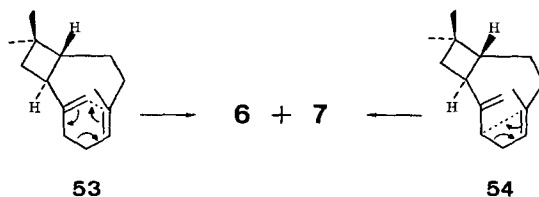
In gleicher Weise lassen sich für das *iso*-Caryophyllen Konformationen einstellen (**2d** und **2a**), aus denen die als Hauptphotolyseprodukte gebildeten *cis*-Cyclopropan-derivate **8** und **9** in analogen, symmetrie-erlaubten 6-Zentren-Übergängen (**51** und **52**) relativ unbehindert entstehen könnten.



¹⁴⁾ Damit in Übereinstimmung stünde auch die Tatsache, dass die 1,12-Dihydroverbindung **29** unter diesen Photolysebedingungen keine entsprechenden Isomerisierungen eingeht.

Eine weitere Klärung dieser mechanistischen Fragen, insbesondere die Abgrenzung zu den beiden anderen Isomerisierungsmöglichkeiten, erwarten wir vom Einsatz geeignet deuterierter Caryophyllene, womit wir beschäftigt sind.

b) *Zum Bildungsmechanismus der Bicyclononanderivate 6 und 7.* Die bei den Belichtungen von **1** und **2** in den Mengenverhältnissen von 1:3 bzw. 1:6 gebildeten Bicyclononane **6** und **7** können prinzipiell entweder auf dem Wege einer 6-Zentren-Reaktion von der Art einer *Cope*-Umlagerung (**53**) oder durch eine 1,3-Alkylverschiebung entsprechend (**54**) entstanden sein. Das Fehlen nachweisbarer diradikalischer Zwischenstufen erlaubt auch hier für beide Fälle die Annahme eines synchronen Reaktionsverlaufs.



Photochemisch ausgelöste *Cope*-Umlagerungen, d. h. sigmatrop verlaufende (3,3)-Isomerisierungen, konnten jedoch bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Ihr Ablauf ist nach den Symmetrieregeln wenig begünstigt [27]. Alle scheinbar analogen Umlagerungen erwiesen sich bei näherer Untersuchung als 1,3-Alkylverschiebungen [30], für die photochemisch der suprafaciale Übergang symmetrie-erlaubt ist.

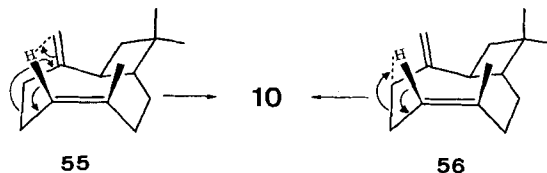
Die im Caryophyllen (**1**) oberhalb 240° einsetzende thermische *Cope*-Umlagerung [6] führt lediglich zur Bildung von **6**, das sich bereits unter den Entstehungsbedingungen reversibel weiter in *iso*-Caryophyllen (**2**) umlagert. Die zu **6** diastereomere Verbindung **7** entsteht bei diesen Temperaturen nur aus **2**. In einem sich bei 260° einstellenden Gleichgewicht liegen dann **6**, **7** und **2** im Verhältnis von 1:1:8 vor.

Alle anderen bei der photochemischen Bildung von **6** und **7** bisher gemachten Beobachtungen ergeben noch keinen sicheren Hinweis auf eine der beiden mechanistischen Möglichkeiten; sie lassen jedoch ebenfalls den *Cope*-Übergang **53** als weniger wahrscheinlich erscheinen. So konnte die für diese Reaktion charakteristische Reversibilität nicht verwirklicht werden. **6** und **7** bildeten auch bei verlängerter Belichtung mit oder ohne Photosensibilisatoren kein Caryophyllen bzw. *iso*-Caryophyllen zurück. Dies, obwohl *iso*-Caryophyllen die vergleichsweise thermodynamisch stabilere Verbindung darstellt [6]. Weiter zeigt das relativ ähnliche Bildungsverhältnis von **6** und **7** aus beiden Caryophyllenen, dass die stark unterschiedlichen Konformer-Verhältnisse in **1** und **2** nicht in den Bildungsmechanismus mit eingehen. Das aber wäre gerade von einem alle 6-Zentren einschliessenden Synchronmechanismus zu erwarten gewesen.

Dazu muss allerdings einschränkend gesagt werden, dass die verschiedenen Konformer von **1** und **2** eine unterschiedliche UV.-Absorption aufweisen können, was bereits zu einer Spezifität bei der Anregung und damit zu einer Beeinflussung der Produktzusammensetzung führen würde. Da die Caryophyllene ausserdem unter den Belichtungsbedingungen ineinander umgewandelt werden, ist das wirkliche Bildungsverhältnis von **6** und **7** nicht direkt erkennbar, und alle daraus gezogenen Schlussfolgerungen wären mit einer entsprechenden Unsicherheit behaftet.

Eine endgültige Entscheidung zwischen beiden Isomerisierungsmechanismen hoffen wir experimentell durch Untersuchungen an (C-12)-deutierten Caryophyllenen treffen zu können¹⁵⁾.

c) *Zum Bildungsmechanismus des Allen-Derivates 10.* Zur Bildung des nur aus **2** entstehenden Allen-Derivates **10** ist summarisch die Fragmentierung der doppelt-allylischen Bindung zwischen C-10 und C-11 und die Verschiebung des an der tri-substituierten Doppelbindung befindlichen H-Atoms notwendig¹⁶⁾. Dies kann generell ein- oder mehrstufig unter Einbeziehung der semicyclischen Doppelbindung in einer 1,5-H-Verschiebung (**55**) oder aber auch direkt in einer 1,3-H-Verschiebung (**56**) erfolgen.

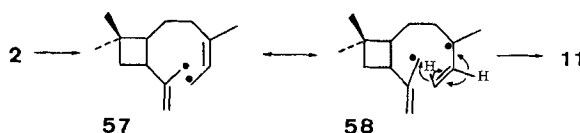


Für beide Möglichkeiten ist ein synchroner Reaktionsablauf aus den Singulett-Anregungszuständen symmetrie-erlaubt [27], sofern die sterischen Gegebenheiten in **2** eine antarafaciale H-Verschiebung für den Übergang **55** und eine suprafaciale H-Verschiebung für **56** zulassen. Modellbetrachtungen zeigen klar, dass nur **56** sterisch begünstigt ist und demnach die Allen-Bildung als sigmatrope 1,3-H-Verschiebung anzusprechen wäre. Eine weitere Abgrenzung beider Mechanismen sollte experimentell mit Hilfe spezifisch deutrierter Caryophyllene möglich sein.

d) *Zum Bildungsmechanismus des Acetylen-Derivates 11.* Das ebenso wie **10** nur aus *iso*-Caryophyllen (**2**) gebildete Acetylen-Derivat **11** ist als photochemisches Isomerisierungsprodukt von aliphatischen Dienen bisher ohne Analogiebeispiel¹⁷⁾.

Ein überzeugender Mechanismus zu seiner Bildung aus **2** kann augenblicklich nicht angegeben werden. Die zunächst naheliegende Möglichkeit, dass es durch eine einfache photochemische 1,3-H-Verschiebung aus dem gleichzeitig auftretenden Allen **10** entstanden sein könnte, liess sich nicht bestätigen. Wir haben **10** bei einer gesondert ausgeführten Belichtung unter gleichen Bedingungen nicht in **11** überführen können.

Andererseits deutet seine spezifische Entstehungsweise ausschliesslich aus **2** zwar auf einen von der Stereochemie des 1,5-Diensystems abhängigen glatten Reaktionsablauf, jedoch ist zu bedenken, dass zu seiner Bildung notwendigerweise zwei H-Atome ihren Platz wechseln müssen unter gleichzeitiger Auflösung der doppelt-allylischen σ -Bindung. Dies scheint praktisch nur stufenweise über diradikalische



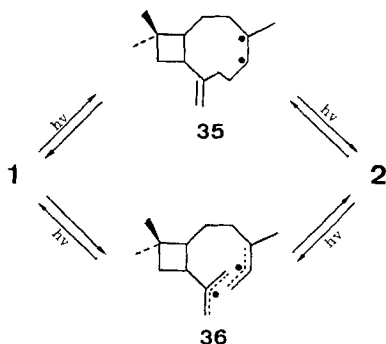
¹⁵⁾ Auf diese Möglichkeit ist auch von *R. B. Bates* in einer Privatmitteilung hingewiesen worden.

¹⁶⁾ Die photochemische Bildung von Allenen auf Grund von 1,3-H-Verschiebungen ist z. B. bei 1,3-Dienen [31] und 1,3,5-Trienen [32] eine häufig beobachtete Reaktion.

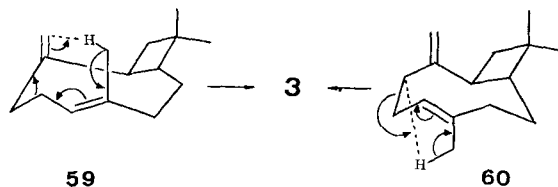
¹⁷⁾ Dagegen wurde die photolytische Bildung von Acetylenen aus Benzol [33] oder aus Cyclobutenen [34] bereits beschrieben.

Zwischenverbindungen (**57** und **58**) mit entweder intra- oder intermolekularen H-Verschiebungen möglich zu sein.

e) *Zum Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung der trisubstituierten Doppelbindung im Caryophyllen-System.* Die in Anteilen um 15% eintretende cis-trans-Isomerisierung der trisubstituierten Doppelbindung konnte als einzige Photolyse-reaktion reversibel gestaltet und durch Triplett-Energien übertragende Photosensibilisatoren ($E_T \geq 65$ kcal) beschleunigt werden [17][18]. In ihrem Ablauf ist daher das Auftreten von Triplett-Anregungszuständen bzw. diradikalischen Zwischenstufen nicht auszuschliessen. Die gegenseitige Umwandlung von **1** und **2** ist demnach prinzipiell über eine Homolyse der trisubstituierten Doppelbindung allein (**35**) oder auch über eine vollständige Fragmentierung der σ -Bindung zwischen dem C-10 und dem C-11 (**36**) denkbar.



f) *Zum Bildungsmechanismus des monocyclischen Triens 3.* Das ausschliesslich aus Caryophyllen und besonders durch Licht der Wellenlänge 253,7 nm gebildete monocyclische Trien **3** kann formal auf dem Wege über eine 1,5-H-Verschiebung (**60**) oder, sofern die semicyclische Doppelbindung am Isomerisierungsprozess teilnimmt, durch eine 1,7-H-Verschiebung (**59**) entstanden sein¹⁸⁾.



Das Fehlen dieser Isomerisierungsreaktion beim *iso*-Caryophyllen und die Tatsache, dass keine diradikalische Zwischenstufen nachzuweisen waren, zeigen einen stereospezifisch und synchron ablaufenden Bildungsprozess an. Aus Modellbetrachtungen geht weiterhin hervor, dass in **2** keine sterisch ausreichende Annäherung des C-15 H-Atoms an das C-11 bzw. an das C-12 möglich ist, während dagegen im Caryophyllen sowohl der 8-Zentren-Übergang (**59**) als auch der 6-Zentren-Übergang (**60**) sterisch weitgehend spannungsfrei eingestellt werden kann. Sollte tatsächlich ein Synchron-

¹⁸⁾ Sowohl für die 1,5- als auch für die 1,7-H-Verschiebung auf photochemischem Wege sind mehrere Beispiele beschrieben worden. In allen Fällen handelte es sich dabei um Derivate des Pentadiens-(1,3) [35].

prozess vorliegen, dann würden die für den Übergangszustand gültigen Symmetrieregeln [29] eine weitere Unterscheidung zwischen **59** und **60** gestatten.

Da danach die H-Verschiebung in **59** nur suprafacial und in **60** nur antarafacial symmetrie-erlaubt ist, ergibt sich aus Betrachtungen der *Dreiding*-Modelle, dass diese sterischen Voraussetzungen nur für **60** gegeben sind. Die Bildung von **3** aus **1** lässt sich somit am besten als eine sigmatrope 1,5-H-Verschiebung auffassen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *H.-D. Scharf* (Aachen) für wertvolle Diskussionsbeiträge und Herrn Dr. *B. Willhalm* für die Hilfe bei der Interpretation der Spektren. Der Direktion unseres Unternehmens, ganz besonders Herrn Dr. *Roger Firmenich*, danken wir für die grosszügige Förderung und das besondere Interesse an dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil

(unter Mitarbeit von *Waltraud Pawlak* und *Marcel Gadola*)

Allgemeines. Für die photochemischen Umsetzungen kamen zwei Belichtungsapparaturen zur Anwendung.

In Apparatur I [36] befand sich die Lichtquelle (*Philips* HPK 125 Watt Hg-Hochdrucklampe) in einem zentral in die Belichtungslösung eintauchenden, wassergekühlten Lampenschacht aus Quarzglas (Lichtdurchlässigkeit bei 240 nm: $\sim 80\%$; abfallend auf ca. 30% bis 200 nm und ca. 5% bis 190 nm). Fassungsvermögen der Apparatur: 120–180 ml Belichtungslösung. Schichtdicke der Lösung: 1,6–1,7 cm. Kühlflüssigkeit: Thermostatisiertes, destilliertes Wasser. Für Vergleichsmessungen wurden Hg-Lampen mit einem Betriebsalter von höchstens 100 Std. eingesetzt.

Als Belichtungsapparatur II verwendeten wir einen *Rayonet*-Photochemical-Reactor der *Southern N.E. Ultraviolet Co.* (Middletown, Conn., USA), in dem die Belichtungslösung in einem zylindrischen, zentrisch angeordneten Quarzgefäss mit dem Licht von 16 Hg-Niederdrucklampen (Leistungsaufnahme insgesamt: ~ 400 Watt; Licht der Wellenlänge $\lambda = 253,7$ nm) extern bestrahlt wurde. Belichtungstemperatur: $\sim 35^\circ$.

Die zu belichtenden Lösungen hat man jeweils vorher ca. 1 Min. lang mit reinem Stickstoff gespült.

Währe und der Belichtungen wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Alle verwendeten Lösungsmittel sind als «spektral rein» von der *Fluka* bezogen worden.

Die UV-spektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit einem *Unicam*-Spektralphotometer Model 1 SP 700 A.

ativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen sowie ihre Analysen führten wir einheitlich mit einem Aerograph-Gas-Chromatograph der Firma *Wilken*, Modell A-700, an einer 5 m langen Glaskolonnen ($\varnothing \sim 4,5$ mm) durch. Stationäre Phase: 30% Carbowax auf Chromosorb 20 M. Trägergas: Helium.

Alle Retentionszeiten (R_t , in Minuten angegeben) sind an dieser Kolonne bei 165° und einer Trägergasgeschwindigkeit von 170 ml Helium/Min. ermittelt worden.

Die Bedingungen bzw. Apparaturen zur Aufnahme der IR-, NMR- und Massen-Spektren (MS.) sind bereits beschrieben worden [37].

Das 2 den Belichtungen eingesetzte (–)-*Caryophyllen* (**1**) isolierten wir aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion des Nelkenöles durch mehrfache fraktionierte Destillation. Es zeigte die Daten: Sdp. $120^\circ/13$ Torr; $\alpha_D = -13^\circ$; $n_D^{20} = 1,4990$; $d_4^{20} = 0,9025$. Sein UV.-Spektrum ist in Fig. 1 (S. 381) wiedergegeben.

(–)-*iso-Caryophyllen* (**2**) ($\alpha_D = -22^\circ$; $n_D^{20} = 1,4973$; $d_4^{20} = 0,9020$; UV.-Verhalten vgl. Fig. 2) wurde durch Isomerisierung von **1** mittels photochemisch aus Diphenyldisulfid erzeugter Thiylradikale gewonnen [18].

(–)-*1,12-Dihydro-iso-caryophyllen* (**29**), *cis-trans*-Gemisch bez. C-1 ($\alpha_D = -27,7^\circ$; $n_D^{20} = 1,4849$; $d_4^{20} = 0,8864$) stellte man durch partielle, katalytische Hydrierung von **2** nach Angaben von *Naves et al.* [14] dar.

Die Verbindungen wurden unter Stickstoff aufbewahrt.

1. *Photolyse von (–)-Caryophyllen (1) mit der Hg-Hochdrucklampe in Belichtungsapparatur I. – a) In Diäthyläther unter N_2 bei 15° .* Dazu wurden 7,5 g **1** in 140 ml Diäthyläther in dieser Apparatur

belichtet. Den Ablauf der photochemischen Umsetzung haben wir gas-chromatographisch an laufend entnommenen Proben (0,1 ml) verfolgt.

Die zu Beginn der Belichtung beobachtete Photolysegeschwindigkeit von ca. 1,2 g **1** pro Stunde fiel nur langsam ab (vgl. Tabelle 1). Nach 10 Std. Belichtung war **1** vollständig umgesetzt und - auf Grund gas-chromatographischer Vergleiche - zu ~70% in ein Gemisch isomerer Verbindungen umgewandelt. Abdampfen des Lösungsmittels hinterliess 8,2 g Rückstand, aus dem 5,1 g (67% d. Th.) Isomerenmischung **3-9** mit Sdp. 90-120°/12 Torr destillierten. An höhermolekularem Rückstand erhielt man 3 g.

Dehnte man die Belichtung eines gleichen Ansatzes auf 30 Std. aus, fiel die Ausbeute an Isomerenmischung auf 4,5 g ab. Der Polymerenanteil stieg auf 3,6 g. Das intermediär gebildete *iso*-Caryophyllen (**2**) war dann nicht mehr vorhanden; dafür hatte die Konzentration der Verbindungen **8** und **9** zugenommen (s. Tabelle 1).

b) *In Isooctan unter N₂ bei -40°*. 5 g **1** wurden in 140 ml Isooctan nach Spülen mit N₂ in der Apparatur I unter Kühlung auf -40° (± 5°) belichtet. Diese Temperatur stellte sich in der Belichtungslösung ein, als man die Apparatur I in ein mit Aceton-Trockeneis-Gemisch gefülltes Dewar-Gefäss tauchte und die zentral angeordnete Lampe mittels Durchleiten von getrocknetem Reinst-Stickstoff von 20° kühlte. Die zu Beginn der Belichtung ermittelte, maximale Reaktionsgeschwindigkeit betrug ca. 0,88 g **1** pro Stunde. Nach 12 Std. war **1** vollständig umgesetzt. Es destillierten 4,1 g (82%) Isomerenmischung mit der in Tabelle 2 aufgeführten Zusammensetzung. Destillationsrückstand: 1,8 g höhermolekulare Produkte. Die Belichtung wurde durch dunkle Niederschläge stark behindert.

c) *In Isooctan unter N₂ bei 90°*. Eine Lösung von 7,5 g **1** in 140 ml Isooctan haben wir unter N₂ belichtet, während die Temperatur des Kühlwassers durch einen Thermostaten auf +90° gehalten wurde. Maximale Umsetzungsgeschwindigkeit: 1,15 g pro Std. Die Reaktion wurde bald durch Abscheidungen am Lampenschacht verringert und kam vor der vollständigen Umsetzung von **1** zum Stillstand. Aufarbeitung eines zu 80% umgesetzten Belichtungsansatzes ergab 2,4 g Rückstand und 5,4 g Gemisch der Isomeren **3-9** mit der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung.

d) *In Hexan bei 15° unter Durchleiten von O₂*. 7,5 g **1** in 140 ml *n*-Hexan wurden bei gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff unter obigen Bedingungen belichtet. Umsetzungsgeschwindigkeit zu Beginn der Belichtung: 0,9 g pro Std. Rasche Gelbfärbung der Lösung und die Bildung lichtundurchlässiger Ablagerungen am Lampenschacht behinderten die Reaktion. Ein nach 4 Std. Belichtung aufgearbeiteter und zu 45% umgesetzter Ansatz lieferte 4,4 g Gemisch der Isomeren **3-9** (Zusammensetzung vgl. Tabelle 2). Höher siedender Rückstand: 4,4 g.

e) *In 2-Propanol unter N₂ bei 15°*. Eine Lösung von 7,5 g **1** in 140 ml 2-Propanol wurde wie oben beschrieben unter N₂ bei 15° belichtet. Der gas-chromatographisch verfolgte Reaktionsverlauf zeigte vollständige Umsetzung von **1** nach 10 Std. an, wobei zu Anfang eine maximale Umsetzungsgeschwindigkeit von 1,15 g pro Std. beobachtet wurde. Man erhielt 5,2 g (70%) Gemisch der Isomeren **3-9** durch Destillation, mit der in Tabelle 2 aufgeführten Zusammensetzung neben 3 g Rückstand.

f) *In Methanol unter N₂ bei 15°*. 7,5 g **1** in 140 ml Methanol haben wir wie vorstehend angegeben belichtet. Maximale Umsetzungsgeschwindigkeit: 1,05 g pro Std. Nach 10 Std. war **1** vollständig umgesetzt und man gewann durch Destillation 5,1 g (68%) Gemisch der Photoisomeren **3-9** mit der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung. Rückstand: 3 g. Bestimmung von Methoxygruppen im Rückstand ergab einen Wert kleiner als 2%.

2. *Photolyse von Caryophyllen (1) mit Hg-Niederdrucklampen in Belichtungsapparatur II*. Eine Lösung von 30 g **1** in 960 ml Diäthyläther wurde unter N₂ bei 35° in einem 1000 ml fassenden, zylindrischen Gefäss aus Quarzglas (Ø ~ 8 cm) in der Apparatur II extern belichtet. Die gas-chromatographisch kontrollierte Photolyse von **1** erreichte nach 36 Std. einen Umsatz von 56% und nach 96 Std. einen solchen von 92%. Destillation ergab 16,2 g Isomerenmischung (Zusammensetzung s. Tabelle 3). Die Verbindungen **3-9** wurden abgetrennt und durch Spektrenvergleich identifiziert.

3. *Photolyse von iso-Caryophyllen (2) mit der Hg-Hochdrucklampe*. Eine Lösung von 7,5 g **2** in 140 ml Diäthyläther haben wir unter N₂ bei 15° in der Belichtungsapparatur I bestrahlt. Der gas-chromatographisch verfolgte Reaktionsablauf ist in Tabelle 4 wiedergegeben. Die nach nahezu vollständiger Umsetzung von **2** destillierte Lösung ergab 5,2 g Isomerenmischung, wovon die Isomeren **3-11** durch Spektrenvergleich identifiziert wurden.

4. *Belichtung von (-)-1,12-Dihydro-iso-caryophyllen (29)*. Eine Lösung von 7,5 g **29** in 140 ml Diäthyläther haben wir in der Belichtungsapparatur I unter N₂ bei 15° bestrahlt. Nach 6 Std. konnte keine Veränderung festgestellt werden. Jedoch beobachtete man dann Ablagerungen am Lampenschacht.

5. *Belichtung eines Gemisches der Bicyclononadiene 6 und 7*. Eine Lösung von 7,5 g der diastereomeren Bicyclononadiene **6** und **7** (im Verhältnis von 40:60) in 140 ml Diäthyläther haben wir in der Belichtungsapparatur I 24 Std. unter N₂ bei ca. 17° bestrahlt. Die danach schwach gelb gefärbte Lösung lieferte lediglich 6,5 g Ausgangsverbindungen **6** und **7** im gleichen Verhältnis zurück neben ca. 1,3 g höhermolekularem Destillationsrückstand.

6. *Beschreibung der aus 1 und 2 gebildeten Photoisomeren*. Aus den Gemischen der Photoisomeren liessen sich nach destillativer Vortrennung (12 Torr) die folgenden Verbindungen durch präparative Gas-Chromatographie unter den eingangs erwähnten Bedingungen rein darstellen und wie folgt charakterisieren bzw. identifizieren.

a) (+)-(1S,2R)-1-Isopropenyl-2-(3-methylen-4-penten-1-yl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**3**). R_t = 10,8 Min.; α_D = +61,9°; n_D²⁰ = 1,4780; d₄²⁰ = 0,8354. λ_{max} = 226 nm (ε = ~18000 in Äther) und 206 nm (ε = ~10000). - IR.-Spektrum: starke Banden bei 3070, 1640, 1595, 985, 910, 895 und 880 cm⁻¹ für Vinyl- und semicyclische Doppelbindungen. - NMR.-Spektrum: $\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \\ >C < \\ & \diagup \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$ = 1,08 ppm (zwei zusammenfallende s); $\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & | \\ >C=C- & \text{CH}_3 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 1,66 ppm (s); $\begin{matrix} & | \\ -C= & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ (C-1) = 4,61 ppm (m);

$\begin{matrix} & | \\ >C=C- & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 4,9 ppm (m); $\begin{matrix} & | \\ >C=C- & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = ABX-Spektrum mit X-Teil bei 6,02-6,55 ppm und AB-Teil zwischen 4,9 und 5,3 ppm. - MS.: M⁺ 204 (1); m/e: 189 (5), 175 (2), 161 (8), 148 (10), 133 (19), 121 (17), 107 (16), 93 (100), 81 (32), 69 (41), 53 (15), 41 (50), 27 (9).

b) (+)-(1S,2R)-1-Isopropenyl-2-(3-methyl-4-penten-1-yl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**11**). R_t = 10 Min.; α_D = +63,8°; n_D²⁰ = 1,4585; d₄²⁰ = 0,8252. - IR.-Spektrum: 3300 und 2210 cm⁻¹ (endständige Acetylengruppe); 3070 cm⁻¹; 1640 und 882 cm⁻¹ (semicyclische Doppelbindung). - NMR.-Spektrum: $\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \\ >C < \\ & \diagup \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$ = 1,06 ppm (2 zusammenfallende s für 6H); $\begin{matrix} & | \\ -\text{CH}- & \text{CH}_3 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 1,15

ppm (d; J = 7,5 cps); $\begin{matrix} & | \\ -C= & \text{CH}-\text{CH}_3 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 1,65 ppm (m); $\begin{matrix} & | \\ -C= & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 4,61 ppm (m); $\begin{matrix} & | \\ -C\equiv & \text{CH} \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 1,87 ppm (d; J = 2,5 cps). - MS.: M⁺ 204 (1); m/e: 189 (10), 175 (2), 161 (12), 148 (16), 133 (42), 121 (100), 107 (50), 93 (66), 79 (43), 67 (30), 55 (40), 41 (64), 27 (16).

c) (+)-(1S,2R)-1-Isopropenyl-2-(3-methylpenta-3,4-dien-1-yl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**10**). R_t = 10,2 Min.; α_D = +61,7°; n_D²⁰ = 1,4771; d₄²⁰ = 0,8181. - IR.-Spektrum: 3070 cm⁻¹; 1640 und 882 cm⁻¹ (semicyclische Doppelbindung); 3055 cm⁻¹; 1950 und 842 cm⁻¹ (endständige Allen-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \\ >C < \\ & \diagup \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$ = 1,03 ppm (2 zusammenfallende s); $\begin{matrix} & | \\ >C=C- & \text{CH}_3 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = ca. 1,65 ppm (s); $\begin{matrix} & | \\ -C= & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 4,58 ppm (m); $\begin{matrix} & | \\ >C=C- & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = m zentriert um 4,5 ppm. - MS.: M⁺ 204 (0,1); m/e: 189 (18), 175 (3), 161 (20), 147 (16), 133 (45), 121 (100), 107 (45), 93 (82), 79 (42), 69 (39), 55 (28), 41 (93), 27 (16).

d) (+)-(1S,7R,4S)-4,8,8-Trimethyl-2-methylen-4-vinyl-bicyclo[5.2.0]nonan (**6**). R_t = 13 Min.; α_D = +86°; n_D²⁰ = 1,4880. Nach Spektrenvergleich identisch mit der früher beschriebenen [6] authentischen Verbindung.

e) (+)-(1S,7R,4R)-4,8,8-Trimethyl-2-methylen-4-vinyl-bicyclo[5.2.0]nonan (**7**). R_t = 14 Min.; α_D = +7°; n_D²⁰ = 1,4890. Durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe [6] identifiziert.

f) (-)-iso-Caryophyllen (**2**). R_t = 18 Min.; α_D = -24°; n_D²⁰ = 1,4975; d₄²⁰ = 0,9078. Seine spektralen Daten entsprechen vollständig denen der bekannten Verbindung [14].

g) (-)-(1S,9R,6R,4R)-6,10,10-Trimethyl-2-methylen-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**8**). R_t = 15,5 Min.; α_D = +132°; n_D²⁰ = 1,4960; d₄²⁰ = 0,9120. - IR.-Spektrum: 885, 1638 und 3080 cm⁻¹ (semicyclische Doppelbindung); 3065 und 1015 cm⁻¹ (Cyclopropanring mit einer >CH₂-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\begin{matrix} & \text{CH}_3 \\ & \diagdown \\ >C < \\ & \diagup \\ & \text{CH}_3 \end{matrix}$ und $\begin{matrix} & | \\ -C- & \text{CH}_3 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ erscheinen als s bei 0,96, 0,99 und 1,04 ppm;

$\begin{matrix} & | \\ -\text{CH}- & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = Signalgruppen bei 0,35 und -0,2 ppm; $\begin{matrix} & | \\ -C= & \text{CH}_2 \\ & | \\ & \text{H} \end{matrix}$ = 4,51 und 4,72 ppm (je 1 m). - MS.: M⁺ 204 (9); m/e: 189 (49), 175 (16), 161 (62), 148 (74), 133 (93), 119 (63), 105 (83), 93 (100), 79 (82), 69 (73), 55 (55), 41 (96), 29 (20).

Der Beweis für die Formel **8** wurde durch Röntgen-Strukturanalyse eines seiner Derivate erbracht [2].

h) (+)-(1S,9R,6S,4S)-6,10,10-Trimethyl-2-methylen-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**9**). $R_t = 16$ Min.; $\alpha_D = +62^\circ$; $n_D^{20} = 1,4950$; $d_4^{20} = 0,9108$. - IR.-Spektrum: 3080, 1638 und 880 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 3070 und 1012 cm^{-1} (Cyclopropanring mit CH_2 -Gruppe). - NMR.-

Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 =$ Signale für 2H um 0,4 ppm und 1H um -0,1 ppm zentriert; $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 = 0,99, 1,04$ und 1,06 ppm (je 1 s); $\text{>C}=\text{CH}_2 = 4,42$ und 4,68 ppm (2 m). - MS.: $M^+ 204$ (11); m/e : 189 (24), 175 (8), 161 (39), 148 (37), 133 (62), 119 (41), 105 (63), 93 (100), 79 (69), 69 (65), 55 (43), 41 (99), 29 (22).

i) (+)-(1S,9R,6R,4S)-6,10,10-Trimethyl-2-methylen-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**4**). $R_t = 19$ Min.; $\alpha_D = +86,9^\circ$; $n_D^{20} = 1,4962$; $d_4^{20} = 0,9110$. - IR.-Spektrum: 3080 cm^{-1} ; 1635 und 878 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 3060 und 1010 cm^{-1} (Cyclopropanring mit CH_2 -Gruppe). - NMR.-

Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 = 0,23$ ppm (2H, m) und 0,58 ppm (1H, m); $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 = 1,01$ ppm (6H, s) und 1,08 ppm (3H, s); $\text{>C}=\text{CH}_2 = 4,68$ ppm (m). - MS.: $M^+ 204$ (2); m/e : 189 (14), 175 (4), 161 (23), 148 (45), 133 (53), 119 (38), 105 (52), 93 (100), 79 (62), 69 (62), 55 (45), 41 (93), 29 (21).

j) (-)-(1S,9R,6S,4R)-6,10,10-Trimethyl-2-methylen-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**5**). $R_t = 21,5$ Min.; $\alpha_D = -148,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4970$; $d_4^{20} = 0,9118$. - IR.-Spektrum: 3085 cm^{-1} ; 1638 und 888 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 3060 und 1018 cm^{-1} (Cyclopropanring mit einer CH_2 -Gruppe). -

NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 = 0,03$ ppm und 0,55 ppm (m); $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 = 0,98, 1,03$ und 1,06 ppm (je 1 s); $\text{>C}=\text{CH}_2 = 2$ m um 4,57 und 4,76 ppm zentriert. - MS.: $M^+ 204$ (5); m/e : 189 (24), 175 (9), 161 (41), 148 (23), 133 (51), 119 (35), 105 (51), 93 (100), 79 (65), 69 (64), 55 (44), 41 (96), 29 (28).

Über seine Strukturaufklärung wurde bereits berichtet [2].

7. Umwandlungsprodukte der Photoisomeren. - a) (+)-(1S,9R,6R,4R)-2-Oxo-6,10,10-trimethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**22**). Darstellung bereits mitgeteilt [2]. Es werden hier die spektralen Daten nachgetragen.

IR.-Spektrum: 3060 cm^{-1} (CH_2 -Gruppe des Cyclopropanringes); 1695 cm^{-1} (C=O-Gruppe);

keine C=C- oder OH-Schwingungen erkennbar. - NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 = -0,07$ und 0,5 ppm (je 1 m); $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 = 1,0$ und 1,05 ppm (je 1 s). - MS.: $M^+ 206$ (20); m/e : 191 (12), 177 (18), 165 (63), 151 (20), 135 (15), 124 (55), 109 (50), 95 (33), 81 (100), 69 (50), 55 (60), 41 (58), 27 (17).

b) (+)-(1S,9R,6S,4S)-2-Oxo-6,10,10-trimethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**25**). 2,04 g reines **9** wurden in einem Gemisch von 40 ml CH_2Cl_2 und 50 ml Methanol bei -10° durch Einleiten eines O_3 -haltigen O_2 -Stromes vollständig ozonisiert. Den nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. (Badtemp. 20°) verbliebenen Rückstand (roh 2,2 g) löste man in 70 ml Methanol und gab unter Rühren und Kühlen langsam eine Lösung von 5,5 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Wasser hinzu. Man hielt 5 Std. bei 45° , verdünnte darauf mit 100 ml Wasser und extrahierte mit Äther. Es resultierten 1,2 g Keton **25** (Smp. $18-20^\circ$, Nadeln aus Pe). $\alpha_D = +161^\circ$; $n_D = 1,4892$; $d_4^{20} = 0,970$. IR.-Spektrum: 3060 cm^{-1} (CH_2 -Gruppe des Cyclopropylringes); 1690 cm^{-1} (Ketogruppe). - NMR.-

Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 = 0,04$ ppm (1H, m) und 0,6 ppm (2H, m); $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ und $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 = 1,0, 1,08$ und 1,17 ppm (je 1 s). - MS.: $M^+ 206$ (15); m/e : 191 (7), 177 (20), 165 (55), 151 (16), 138 (10), 124 (71), 109 (63), 95 (30), 81 (100), 68 (52), 55 (65), 41 (63), 17 (15).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,3) Ber. C 81,5 H 10,75% Gef. C 81,45 H 10,60%

c) (+)-(1S,9R,6R,4S)-2-Oxo-6,10,10-trimethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**28**). 1,71 g reines Cyclopropanderivat **4** wurden wie oben beschrieben mit O₃ in Methylenechlorid/Methanol umgesetzt und die gebildeten Peroxide mit 4 g Na₂SO₃ · 7 H₂O reduziert. Man erhielt 1 g reines Keton **28**. Nadeln aus Hexan mit Smp. 86–87°; [α]_D²⁰ = +114,8° (c = 10/CHCl₃). - IR.-Spektrum: 3065

und 1015 cm⁻¹ (Cyclopropan-Banden); 1690 cm⁻¹ (Keto-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ = 0,25 ppm (2H, m) und 0,7 ppm (1H, m); $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ und $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ = 1,01 ppm (9H, s). - MS.: M⁺ 206 (12); m/e: 191 (4), 177 (5), 165 (62), 151 (20), 135 (12), 124 (31), 109 (41), 96 (35), 81 (100), 69 (60), 55 (78), 41 (75), 27 (20).

d) (-)-(1S,9R,6S,4R)-2-Oxo-6,10,10-trimethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**35**). Seine Darstellung ist früher mitgeteilt worden [2]. Wir geben hier seine spektralen Eigenschaften an.

IR.-Spektrum: 3060 und 1020 cm⁻¹ (CH₂-Gruppe des Cyclopropanringes); 1685 cm⁻¹ (Keto-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ = 0,15 ppm (1H, m) und 0,6 ppm (2H, m); $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ = 0,99 und 1,03 ppm (je 1 s); $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ = 1,22 ppm (s). - MS.: M⁺ 206 (11); m/e: 191 (7), 177 (4), 164 (46), 149 (23), 135 (10), 124 (25), 109 (35), 95 (30), 81 (100), 69 (52), 55 (75), 41 (77), 27 (23).

e) (-)-(1S,10S,7R,5R)-3-Oxo-7,11,11-trimethyl-2-oxa-tricyclo[8.2.0.0^{5,7}]dodecan (**23**). 1,03 g Keton **22** in 40 ml CH₂Cl₂ wurden mit einer Lösung von 1,15 g m-Chlorperbenzoesäure (ca. 85-proz.) in 35 ml CH₂Cl₂ versetzt, wobei man die Temperatur durch Aussenkühlung auf 30° hielt. Nach 10 Std. Stehen wurde eingedampft und der Rückstand in 25 ml Petroläther (Sdp. 35–50°) aufgelommen. Die bei 0° abgeschiedene m-Chlorbenzoesäure wurde abfiltriert und das Filtrat bei -25° aufbewahrt. Es kristallisierten 0,35 g Lacton **23** aus; Smp. 76–78° (Blättchen aus Hexan); [α]_D²⁰ = -19,6° (c = 10/CHCl₃). - IR.-Spektrum: 3065 cm⁻¹ (Cyclopropanring); 1725 cm⁻¹ (C=O

der Lacton-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ = im Bereich von 0,92 bis 0,2 ppm Signale für insgesamt 3 Protonen; $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ = 0,98 und 1,01 ppm (je 1 s); $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ = 1,32 ppm (s); OC-O-C-H = Multiplett um 4,4 ppm zentriert. - MS.: M⁺ 222 (2); m/e: 207 (3), 194 (1), 179 (13), 162 (6), 153 (4), 135 (16), 121 (11), 109 (29), 95 (95), 81 (78), 67 (79), 55 (45), 41 (100), 27 (13).

C₁₄H₂₂O₂ (222,3) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,72 H 9,86%

f) (-)-(1S,10R,7S,5S)-3-Oxo-7,11,11-trimethyl-2-oxa-tricyclo[8.2.0.0^{5,7}]dodecan (**26**). 1,33 g Keton **25** wurden in 49 ml CH₂Cl₂ bei 20° mit 1,4 g m-Chlorperbenzoesäure (ca. 85-proz.) versetzt. Nach 6 Std. Stehen wurde eingedampft, in 50 ml Petroläther aufgenommen und die sauren Anteile durch Ausschütteln mit eiskalter, wässriger Hydrogencarbonatlösung entfernt. Das ölige Neutralprodukt (1,2 g) ergab durch präparative Gas-Chromatographie (1 m Kolonne, Ø 4,5 mm; stationäre Phase: Carb. wax 20 M; Temp. 140°) insgesamt 0,78 g reines Lacton **26**. α_D = -70°; n_D²⁰ = 1,4968; d₄²⁰ = 0,9781. - IR.-Spektrum: 3065 cm⁻¹ (>CH₂-Gruppe des Cyclopropanringes);

1725 cm⁻¹ (C=O der Lactongruppe). - NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$ = Signalgruppe für 3 Protonen zwischen 0,95 und 0,1 ppm; $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ = 2 s bei 1,0 und 1,18 ppm; $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ = 1,27 ppm; O=C-O-C-H = 5,8 ppm (m). - MS.: M⁺ 222 (0,1); m/e: 207 (2), 179 (10), 162 (5), 149 (4), 135 (12), 121 (11), 107 (28), 95 (68), 81 (54), 67 (61), 55 (39), 44 (100), 41 (76), 28 (87), 27 (20).

C₁₄H₂₂O₂ (222,3) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,61 H 9,80%

g) Hydroxycarbonsäure **24**. 125 mg Lacton **23** wurden in 8 ml einer ca. 5-proz. wässrigen Hydrogencarbonat-Lösung durch Erwärmen gelöst. Nach dem Ansäuern mit verd. H₂SO₄ fielen 102 mg **24** aus; Smp. 105–106° (Nadeln aus Hexan); [α]_D²⁰ = +32° (c = 10/CHCl₃). - IR.-Spek-

trum: Verbreiterte OH-Valenzschwingung der -COOH-Gruppe zwischen 2400 und 3600 cm^{-1}

(C=O-Gruppe). - NMR.-Spektrum (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO} + \text{CCl}_4$): $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_2}$ = Signalgruppe für 3H zwischen 0,0 und 0,98 ppm; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}$ (C-7) = 0,92 ppm (s); $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ = 1,13 und 1,15 ppm (2 s); $-\overset{\text{C}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{C}}{\text{COOH}}$ = 2,3 ppm (m); $\text{HOC}-\overset{\text{C}}{\text{H}}$ = 3,7 ppm (m); $-\overset{\text{C}}{\text{COOH}}$ = 6,8 ppm (m). - MS.: $M + 240$ (0,1); m/e : 222 (0,5), 207 (1), 196 (2), 181 (4), 162 (5), 153 (28), 136 (18), 123 (14), 109 (27), 95 (39), 81 (60), 69 (100), 55 (46), 41 (86), 29 (32).

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (240,3) Ber. C 69,96 H 10,07% Gef. C 69,82 H 9,99%

h) *Hydroxycarbonsäure 27*. 110 mg Lacton **26** lieferten durch Auflösen in verd. Carbonatlösung und anschließendes Ausfällen mit H_2SO_4 102 mg rohe Hydroxysäure **27**. Kristalle aus Hexan mit Smp. 71-72°. $[\alpha]_D^{20} = +17^\circ$ ($c = 10/\text{CHCl}_3$). - IR.-Spektrum: Verbreiterte Absorptionsbande für die OH-Schwingung der COOH-Gruppe zwischen 2500 und 3500 cm^{-1} ; die OH-Valenzschwingung ist durch Überlagerung nicht erkennbar; 1690 cm^{-1} (C=O-Bande). - Seine NMR.- und Massenspektren erwiesen sich mit denen von **24** als identisch.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_3$ (204,3) Ber. C 69,96 H 10,07% Gef. C 69,88 H 10,1%

i) *Katalytische Hydrierung von 5*. 0,41 g **5** in 10 ml Äthanol nahmen beim Schütteln in einer H_2 -Atmosphäre und in Gegenwart von Raney-Ni 51 ml H_2 auf. Das Hydrierungsprodukt bestand nach gas-chromatographischer Analyse aus den beiden folgenden Verbindungen:

i₁) (-)-(2R,1R,9R,6S,4S)-2,6,10,10-Tetramethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan **12**. 38% des Gemisches; Pik 1 mit $R_t = 7,8$ Min.; $\alpha_D = -28^\circ$; $n_D^{20} = 1,4800$; $d_4^{20} = 0,8820$. - IR.-Spektrum: Keine Absorptionen für olefinische Doppelbindungen, jedoch bei 3070 und 1012 cm^{-1} die Banden des Cyclopropanringes. - NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}$ = 0,76 (d; $J = 6,5$ cps); die restlichen

3 tertiären Methylgruppen bilden bei 0,97 ppm zusammenfallende s; $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}}$ = Signalgruppen für 3H zwischen 0,6 und -0,1 ppm. - MS.: $M + 206$ (3); m/e : 191 (9), 177 (2), 163 (20), 150 (36), 135 (100), 121 (33), 107 (55), 95 (78), 81 (81), 68 (72), 55 (58), 41 (92), 29 (24).

i₂) (-)-(2S,1R,9R,6S,4S)-2,6,10,10-Tetramethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan (**13**). 62% des Gemisches; Pik 2 mit $R_t = 8,3$ Min.; $\alpha_D = -96^\circ$; $n_D^{20} = 1,4868$; $d_4^{20} = 0,8840$. - IR.-Spektrum: Keine Olefin-Absorptionen erkennbar; Banden bei 3080 und 1018 cm^{-1} für Cyclopropanring. - NMR.-Spektrum: $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ = zusammenfallendes s bei 0,99 ppm; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}$ = s bei 0,94 ppm; $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}$ = 1,08 ppm (d; $J = 7$ cps). - MS.: War praktisch identisch mit dem von **12**.

j) *Protonenkatalysierte Isomerisierung von 5*. 4,2 g **5** wurden mit 200 mg Toluolsulfonsäure in 100 ml Benzol 20 Min. unter Rückfluss erhitzt. Man entfernte die Säure durch Ausschütteln mit wässriger Sodälösung und erhielt durch Destillation 3,92 g Isomerenmischung (Sdp. 115-120°). Die darin vorliegenden 2 Hauptprodukte wurden durch präparative gas-chromatographische Trennung rein abgetrennt.

j₁) (-)-(1S,9R,6S,4S)-2,6,10,10-Tetramethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan-(2) (**15**). 40% des Gemisches; $R_t = 16,2$ Min.; $\alpha_D = -141^\circ$; $n_D^{20} = 1,4960$; $d_4^{20} = 0,908$. - IR.-Spektrum: 3040 und 1020 cm^{-1} (Cyclopropanring); 1640 und 825 cm^{-1} (trisubstituierte Doppelbindung). - NMR.-

Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_2}$ = Signalgruppe für 3H zwischen 0,05 und 1,1 ppm; $-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}$ (C-6) = 0,8 ppm (s); $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ = 0,98 ppm (zwei zusammenfallende s); $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}=\overset{\text{C}}{\text{H}}$ = 5,22 ppm (m); $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_3}$ = 1,52 ppm (verbreitertes s). - MS.: $M + 204$ (22); m/e : 189 (27), 175 (3), 161 (40), 148 (41), 133 (100), 119 (48), 105 (77), 93 (92), 79 (38), 69 (23), 55 (37), 41 (66), 29 (18).

j₂) (-)-(9S,6S,4R)-2,6,10,10-Tetramethyl-tricyclo[7.2.0.0^{4,6}]undecan-(1) (**17**). 37% des Gemisches; $R_t = 16,9$ Min.; $\alpha_D = +115,5^\circ$; $n_D^{20} = 1,4978$; $d_4^{20} = 0,9061$. - IR.-Spektrum: 3040 und 1018 cm^{-1} (Cyclopropanring); 1638 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingung); 1462 und 1474 cm^{-1} (geminale

Methylgruppen). - NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{C}}{\text{CH}}-\overset{\text{C}}{\text{CH}_2}$ = Signalgruppen für 3H zwischen 0,0 und

0,90 ppm; $\text{—}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{—}}}$ und $\text{>}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_3 = 0,91, 1,01$ und $1,11$ ppm (je 1 s); $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{—}\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{CH}_3 = 1,48$ ppm (verbreitertes s). - MS.: M^+ 204 (20); m/e : 189 (38), 175 (8), 161 (75), 147 (30), 133 (80), 122 (67), 107 (100), 93 (90), 79 (42), 69 (30), 55 (39), 41 (67), 29 (16).

k) (-)-1,5,5,8-Tetramethyl-tricyclo[6.3.0.0^{1,2}]undecen-(9) (**16**). 0,65 g Olefin **15** wurden unter 10^{-2} Torr in einem zugeschmolzenen, 25 ml fassenden Glasrohr 12 Std. auf 350° erhitzt. Dann destillierten 0,49 g praktisch reines **16**. Daten einer gas-chromatographisch vollständig gereinigten Probe: $\alpha_D = -39^\circ$; $n_D^{20} = 1,4838$; $d_4^{20} = 0,8953$. - NMR.-Spektrum: $4 \text{—}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{—}}} =$ je 1 s bei 0,77, 0,98, 0,101 und 1,04 ppm; $\text{H}\text{—}\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{—}\text{H} = 5,54$ ppm (s). - MS.: M^+ 204 (8); m/e : 189 (17), 175 (1), 161 (20), 148 (60), 133 (21,5), 119 (62), 107 (53), 95 (85), 79 (37), 69 (18), 55 (30), 41 (50), 29 (12).

l) (+)-(1S,2R,3'S,4'S)-1-Acetyl-2-(3'-methyl-3',4'-methylen-5'-oxo-pent-1'-yl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**18**). 1,8 g **15** wurden in 50 ml Methylenchlorid mit einem O_3 -haltigen Sauerstoffstrom vollständig ozonisiert. Die Lösung wurde darauf mit einer Spatelspitze Pd/C in einer H_2 -Atmosphäre bis zur Aufnahme von 200 ml H_2 geschüttelt. Die Kugelrohrdestillation lieferte 1,1 g Reduktionsprodukt (Sdp. $100\text{--}108^\circ/10^{-2}$ Torr), das zu ca. 90% den Ketoaldehyd **18** enthielt. Nach präparativer Gas-Chromatographie (1 ml Carbowax, Glaskolonne, 140° ; 160 ml He/Min.): $\alpha_D = +75,4^\circ$; $n_D^{20} = 1,4768$; $d_4^{20} = 0,9888$. - IR.-Spektrum: 2710 und 1770 cm^{-1} (Aldehyd-Gruppe);

1700 cm^{-1} (Keto-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\text{—}\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{—}\text{CH}_2 =$ Signalgruppe zwischen 0,5 und 1,3 ppm; $\text{—}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{—}}} = 1,22$ ppm (s); $\text{>}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_3 = 1,06$ ppm (2 zusammenfallende s); $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\text{H} = 8,9$ ppm (d; $J = 5$ cps); $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\text{CH}_3 = 2,00$ ppm (s). - MS.: M^+ 236 (1); m/e : 221 (0,5), 203 (0,5), 193 (2), 179 (1), 165 (4), 147 (5), 138 (7), 123 (14), 109 (19), 95 (27), 81 (22), 69 (37), 55 (29), 43 (100), 29 (10).

$C_{15}H_{24}O_2$ (236,3) Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 75,98 H 10,30%

m) (+)-(1S,2R)-1-Acetyl-2-(3-methylen-5-formyl-pentyl)-3,3-trimethyl-cyclobutan (**20**). 0,6 g Ketoaldehyd **18** wurden in einem Gas-Chromatographen im Heliumstrom durch eine 5 m lange, auf 220° geheizte Carbowax-Glaskolonne geleitet. Bei einer Verweilzeit von ca. 10 Min. trat praktisch vollständige Umwandlung in den Keto-aldehyd **20** ein. Eine aufgefangene Probe zeigte die Daten: $\alpha_D = +54,6^\circ$; $n_D^{20} = 1,4798$; $d_4^{20} = 0,9890$. - IR.-Spektrum: 2700 und 1770 cm^{-1} (Aldehyd-Gruppe); 1710 cm^{-1} (Keto-Gruppe); 3070 cm^{-1} , 1645 und 888 cm^{-1} (semicyclische

Doppelbindung). - NMR.-Spektrum: $\text{>}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_3 = 1,07$ ppm (2 s); $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—}\text{CH}_3 = 2,01$ ppm (s); $\text{>}\text{C}=\text{CH}_2 = 4,7$ ppm (m); $\text{—}\text{CHO} = 8,91$ ppm (t; $J = 1,5$ cps). - MS.: M^+ 236 (1); m/e : 221 (0,5), 203 (0,5), 193 (3), 180 (1), 165 (10), 147 (15), 137 (5), 123 (22), 109 (14), 95 (24), 81 (18), 69 (43), 55 (26), 43 (100), 29 (9).

n) (+)-(1S,2R)-1-Isopropenyl-2-(4-oxo-3-methylpentyl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**34**). 0,78 g **11** wurden in 20 ml ca. 90-proz. Äthanol zusammen mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 und einer Spatelspitze HgO 2 Std. auf 50° erwärmt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 0,59 g rohes Keton **34**. Nach gas-chromatographischer Reinigung zeigte es folgende Eigenschaften: $\alpha_D = +28,7^\circ$; $n_D^{20} = 1,4692$; $d_4^{20} = 0,9123$. - IR.-Spektrum: 3070 cm^{-1} ; 1640 und 882 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 1720 cm^{-1} (Keto-Gruppe). - NMR.-Spektrum: $\text{>}\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_3 =$ je 1 s bei 1,04 und 1,06 ppm; $\text{HC}=\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{CH}_3 = 1,02$ (d; $J = 7,0$ cps); $\text{>}\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{—}\overset{\text{C}}{\text{—}}\text{CH}_3 = 1,66$ ppm (s); $\text{—}\text{CO}\text{—}\text{CH}_3 = 2,04$ ppm (s); $\text{>}\text{C}=\text{CH}_2 = 4,61$ ppm (m). - MS.: M^+ 222 (5); m/e : 204 (2), 189 (6), 179 (1), 161 (7), 154 (30), 135 (19), 123 (17), 107 (29), 95 (50), 82 (100), 72 (70), 55 (27), 43 (80), 29 (14).

$C_{15}H_{26}O$ (222,4) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,1 H 11,62%

o) (+)-(1S,2R)-Isopropyl-2-(3-methylpentyl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**33**). 0,2 g Trien **3** in 15 ml Methanol absorbierte beim Schütteln in einer H_2 -Atmosphäre und in Gegenwart von Raney-Ni insgesamt 65 ml H_2 . Man erhielt 0,2 g gas-chromatographisch einheitliches Diastereomergemisch **33** mit den Daten: $R_t = 7,9$ Min.; $\alpha_D = +55,4^\circ$; $n_D^{20} = 1,4380$; $d_4^{20} = 0,788$. -

NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,98 \text{ und } 1,01 \text{ ppm (2 s)}$; die übrigen 4 CH_3 -Gruppen verursachen zwischen 0,7 und 0,96 ppm sich überlagernde Signalgruppen, deren Integral das Vorliegen von 12 Protonen anzeigt; keine Anzeichen für ungesättigte Molekelgruppen. – MS.: $M + 210$ (0,1); m/e : 167 (0,5), 154 (30,5), 140 (3), 125 (24), 111 (6), 97 (13), 83 (36), 70 (100), 55 (46), 41 (42), 29 (15). – Nach Spektrenvergleich identisch mit den auf gleiche Weise aus **10** und **11** nach Aufnahme von je 3 Mol H_2 gebildeten Verbindungen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}$ (210,4) Ber. C 85,73 H 14,37% Gef. C 85,55 H 14,30%

p) (+)-(1*S*,2*R*)-7-Isopropenyl-2-(3-methyl-4-penten-1-yl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**31**). – p₁) Aus Acetylderivat **11**. 0,2 g **11** wurden in 30 ml Hexan unter Zusatz einer Spatelspitze Lindlar-Katalysator in einer H_2 -Atmosphäre bis zur Aufnahme von 23 ml H_2 geschüttelt. Die gas-chromatographische Reinigung lieferte als Hydrierungsprodukt 0,13 g einheitliches Dien **31** mit $R_t = 8,7$ Min.; $\alpha_D = +55^\circ$; $n_D^{20} = 1,4568$; $d_4^{20} = 0,898$. – IR.-Spektrum: 1638 cm^{-1} ; 3060 und 880 cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); 1640 cm^{-1} , 905 und 990 cm^{-1} (Vinylgruppe). – NMR.-Spektrum: $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 2 \text{ s bei } 1,01 \text{ und } 1,03 \text{ ppm}$; $\text{HC}-\text{CH}_3 = 0,95 \text{ ppm (d; } J = 7 \text{ cps)}$; $-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 1,62 \text{ ppm (s)}$; $\text{>C}=\text{CH}_2 = 4,55 \text{ ppm (m)}$; $-\text{CH}=\text{CH}_2 = 5,6 \text{ ppm (m)}$; $-\text{CH}=\text{CH}_2 = 4,8 \text{ ppm (m)}$. – MS.: $M + 206$ (0,5); m/e : 191 (2), 178 (1), 163 (2), 149 (3), 135 (19), 123 (28), 109 (23), 95 (100), 82 (89), 69 (79), 55 (63), 41 (79), 29 (21).

p₂) Durch Pyrolyse von 1,12-Dihydro-iso-caryophyllen (**29**). 80 g **29** (cis-trans-Gemisch bez. C-1) wurden in der früher beschriebenen [6] Pyrolyseapparatur bei 430° unter 12 Torr pyrolysiert. Das aufgefangene Produkt enthielt neben den weiter unten beschriebenen Hauptprodukten in kleiner Menge (~2%) das Dien **31** ($R_t = 8,7$ Min.); $\alpha_D = +36^\circ$. Es war nach IR.-Vergleich identisch mit der aus **11** erhaltenen Verbindung.

q) (+)-(1*R*)-2-Methylen-1-(6-methyl-6-hepten-2-yl)-3,3-dimethyl-cyclobutan (**30**). Das im Pyrolysat von **29** als Hauptprodukt vorliegende Isomere **30** wurde gas-chromatographisch rein erhalten. $R_t = 9,8$ Min.; $\alpha_D = +23^\circ$; $n_D^{20} = 1,4591$; $d_4^{20} = 0,8187$. – IR.-Spektrum: 3090 cm^{-1} ; 1672 und 885 cm^{-1} (1780 cm^{-1}) (semicyclische Doppelbindung am Cyclobutanring); 3080 cm^{-1} ; 1655 und 875 cm^{-1} (1760 cm^{-1}) (Doppelbindung der Isopropenylgruppe). – NMR.-Spektrum: $\text{>CH}-\text{CH}_3 = 0,94 \text{ ppm (d; } J = 6,5 \text{ cps)}$; $\text{>C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} = 1,08 \text{ und } 1,15 \text{ ppm (je 1 s)}$; $\text{>C}=\text{C}-\text{CH}_3 = 1,68 \text{ ppm (s)}$; für die 4 Vinylprotonen der beiden $\text{>C}=\text{CH}_2$ -Gruppen treten um 4,65 ppm zusammenfallende Multiplette auf. – MS.: $M + 206$ (3); m/e : 191 (12), 178 (1), 163 (17), 149 (18), 135 (60), 121 (79), 107 (75), 95 (89), 81 (98), 67 (90), 55 (100), 41 (95), 29 (31).

Unter den Pyrolyseprodukten von **29** liessen sich ausserdem gas-chromatographisch 2,6-Dimethylocta-2,7-dien (**32**) [9] und Isopren nachweisen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. G. Calvert & J. N. Pitts, «Photochemistry», S. 696, John Wiley & Sons, New York 1966.
- [2] R. B. Bates, G. D. Forsythe, G. A. Wolfe, G. Ohloff & K. H. Schulte-Elte, J. org. Chemistry 34, 1059 (1969).
- [3] L. J. Belamy, «Ultrarot-Spektrum und Konstitution», John Wiley & Sons, New York 1958; H. Suhr, «Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», S. 90, Springer Verlag, Berlin 1965.
- [4] R. B. Woodward & R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 850 (1969).
- [5] G. Ohloff, Chem. Ber. 93, 2673 (1960); Tetrahedron Letters 1965, 3795.
- [6] G. Ohloff, G. Uhde & K. H. Schulte-Elte, Helv. 50, 561 (1967).
- [7] W. Roth, Chimia 20, 229 (1966); H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 597 (1969).
- [8] G. T. Genaux & W. D. Walters, J. Amer. chem. Soc. 73, 4497 (1951); 75, 6196 (1953).
- [9] R. Rienäcker & G. Ohloff, Angew. Chem. 73, 240 (1961).
- [10] G. Ohloff, J. Seibl & E. sz. Kovats, Liebigs Ann. Chem. 675, 83 (1964).
- [11] R. Mayer, K. Bochow & W. Zieger, Z. Chem. 4, 348 (1964).
- [12] G. Frank, J. chem. Soc. (B) 1968, 130.

- [13] R. C. Cookson & E. Grundwell, *Chemistry & Ind.* 1958, 1004; W. G. Dauben & R. L. Cargill, *Tetrahedron* 15, 197 (1961); R. Criegee & R. Ascani, *Angew. Chem.* 78, 494 (1966); G. M. Whitesides, G. L. Goe & A. C. Cope, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 7136 (1967); R. R. Sauers & A. Shuprik, *J. org. Chemistry* 33, 799 (1968); C. H. Heathcock, R. H. Starkey & R. A. Badger, 158th ACS National Meeting, New York, N.Y., 7.–12. IX. 1969, Abstracts of Papers, Div. of Org. Chem. 45; C. J. Attridge & S. J. Baker, *Tetrahedron Letters* 1970, 387.
- [14] Y. R. Naves & E. Perrottet, *Helv.* 24, 789 (1941).
- [15] A. E. Gillmann, N. F. Foodway & T. F. West, *J. chem. Soc.* 1939, 1853.
- [16] A. I. A. Ricciardi, *Rev. Fac. Ing. Chim. Uni. Nach. Litoral. Santa Fe, Arg.* 32, 75 (1963) [*Chem. Abstr.* 62, 11858 (1965)].
- [17] A. Nickon & F. A. Litt, Referat am Intern. Oxyd. Symposium, San Francisco, 28. VIII.–1. IX. 1967 (Privatmitteilung).
- [18] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* 51, 549 (1968).
- [19] R. Srinivasan, *J. physic. Chemistry* 67, 1367 (1963); *J. Amer. chem. Soc.* 85, 819 (1963); R. Srinivasan & K. H. Carlough, *ibid.* 89, 4932 (1967), und dort zit. Lit. – Übersichtsartikel: W. L. Dilling, *Chem. Reviews* 66, 373 (1966); R. Steinmetz, *Fortschr. chem. Forsch.* 7, H. 3, 445 (1967), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [20] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* 51, 494 (1968).
- [21] W. Treibs, *Chem. Ber.* 80, 56 (1947); G. R. Ramage & R. Whitehead, *J. chem. Soc.* 1954, 4336.
- [22] M. A. Golub & C. L. Stephens, *J. Polymer. Sci. A-1*, 6, 763 (1968), nach *Chem. Engng. News* 46 (19), 40 (1968).
- [23] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3318 (1964); J. Meinwald & G. W. Smith, *ibid.* 89, 4923 (1967).
- [24] *Int. al.*: G. Büchi & N. C. Yang, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2318 (1957); W. G. Dauben, I. Bell, T. W. Hutton, G. F. Laws, A. Rheiner jr. & H. Urscher, *ibid.* 80, 4116 (1958); H. Prinzbach & E. Druckrey, *Tetrahedron Letters* 1965, 2959; H. Prinzbach & H. Hagemann, *Angew. Chem.* 76, 600 (1964); H. Kristinson & G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 5968, 5969 (1967).
- [25] R. J. de Koch, N. G. Minnard & E. Havinga, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 79, 922 (1960); J. Meinwald, A. Eckell & K. Erikson, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3532 (1965); J. E. Baldwin & S. M. Krueger, *ibid.* 91, 151 (1969).
- [26] K. J. Crowley, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5692 (1964).
- [27] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969).
- [28] G. W. Griffin, A. F. Marcantonio & H. Kristinson, *Tetrahedron Letters* 1965, 2951.
- [29] R. Hoffmann & R. B. Woodward, *Accounts chem. Res.* 1, 17 (1968).
- [30] R. C. Cookson, V. N. Gogte jr., J. Hudec & N. A. Mirza, *Tetrahedron Letters* 1965, 3955; R. C. Cookson, *Quart. Rev. (London)* 22, 423 (1968), *Chem. Brit.* 5 (1), 6 (1969); H. R. Ward & E. Karafiath, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 7475 (1969).
- [31] R. Srinivasan, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5063 (1960).
- [32] K. J. Crowley, *J. org. Chemistry* 33, 3679 (1968).
- [33] H. R. Ward & J. S. Wishnok, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5353 (1968); L. Kaplan, S. P. Walch & K. E. Wilzbach, *ibid.* 90, 5646 (1968).
- [34] E. H. White & J. P. Anhalt, *Tetrahedron Letters* 1965, 3937; J. Saltiel, L. S. Ng Lim, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5404 (1969).
- [35] R. Roth, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2, 588 (1963); K. H. Crowley, *Tetrahedron* 21, 1001 (1965).
- [36] G. O. Schenck, *Dechema Monographien* 24, 105 (1955).
- [37] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* 51, 49 (1968).
-