

4. *Incorporation of [2-¹³C]-Sodium Acetate into Cytochalasin D (2) by Zygosporium masonii.* The method described above was used, starting with 519 mg of [2-¹³C]-sodium acetate (90% isotopic purity), to produce 131 mg of cytochalasin D (2). An 85 mg portion was recrystallized as above to give 56 mg of pure material.

REFERENCES

- [1] C. R. Lebet & Ch. Tamm, *Helv.* 57, 1785 (1974).
- [2] M. Binder & Ch. Tamm, *Angew. Chem.* 85, 369 (1973); *Internat. Ed.* 12, 370 (1973).
- [3] M. Binder, J. R. Kiechel & Ch. Tamm, *Helv.* 53, 1797 (1970).
- [4] K. Nakanishi, R. Crouch, I. Miura, X. Dominguez, A. Zamudio & R. Villareal, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 609 (1974) and references cited therein.
- [5] D. C. Aldridge, J. J. Armstrong, R. N. Speake & W. B. Turner, *J. chem. Soc. (C)* 1967, 1667; D. C. Aldridge, W. B. Turner, *J. chem. Soc. (C)* 1969, 923; H. Minato, M. Matsumoto, *J. chem. Soc. (C)* 1970, 38.
- [6] W. Rothweiler & Ch. Tamm, *Helv.* 53, 696 (1970).
- [7] R. R. Ernst, *J. chem. Physics* 45, 3845 (1966).
- [8] G. Jikeli, W. Henrig & H. Gunther, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 323 (1974); R. A. Archer, R. D. G. Cooper, P. V. Demarco & L. R. F. Johnson, *Chem. Commun.* 1970, 1291.
- [9] W. Rothweiler & Ch. Tamm, *Exper.* 22, 750 (1966); M. Binder & Ch. Tamm, *Helv.* 56, 966 (1973).

192. Spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen von γ -Dimethoxymethylcyclohexen-2-onen: 1,3-Umlagerung und Wasserstoffabstraktion durch das α -Kohlenstoffatom¹⁾

von Jean Gloor^{2a)} und Kurt Schaffner^{2b)}

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich
und

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(10. VI. 74)

Summary. When α, β -unsaturated γ -dimethoxymethyl cyclohexenones are excited to the $S_2(\pi, \pi^*)$ state, certain unimolecular reactions can be observed to compete with $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion. These reactions do not occur from the $S_1(n, \pi^*)$ or the lowest T(π, π^* and n, π^*) states. They comprise the radical elimination of the formylacetal substituent (*cf.* 8, 9 \rightarrow 32 + 33), $\gamma \rightarrow \alpha$ formylacetal migration (*cf.* 6 \rightarrow 27, 8 \rightarrow 30, 9 \rightarrow 34, 12 \rightarrow 37), and a cyclization process involving the transfer of a methoxyl hydrogen to the α carbon and ring closure at the β position (*cf.* 6 \rightarrow 28, 8 \rightarrow 31, 12 \rightarrow 38, 20 \rightarrow 40 + 41).

The quantum yield of the ring closure 20a \rightarrow 40a + 41a is 0.016 at $\leq 0.05M$ concentration. It is independent of the excitation wavelength within the $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption band (238–254 nm), but Φ (40a + 41a) decreases at higher concentrations. According to the experimental data the reactive species of these specifically $\pi \rightarrow \pi^*$ -induced transformations is placed energetically higher than the $S_1(n, \pi^*)$ state, and it is either identical with the thermally equilibrated $S_2(n, \pi^*)$ state, or reached *via* this latter state.

¹⁾ 77. Mitteilung der ETH-Reihe über *Photochemische Reaktionen* [1].

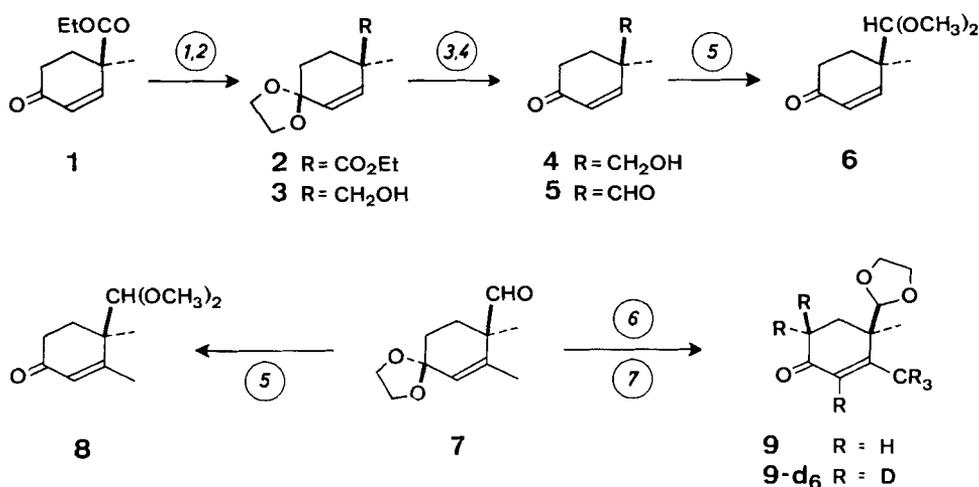
²⁾ a) Auszugsweise der Dissertation von J. G. (ETH, Zürich, 1974) entnommen. b) Korrespondenz an die Adresse in Genf zu richten.

The linear dienone **14** undergoes a similar $\pi \rightarrow \pi^*$ -induced cyclization (\rightarrow **42**) whereas the benzohomologue **26** proved unreactive, and the dienone **22** at both $n \rightarrow \pi$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation only gives rise to rearrangements generally characteristic of cross-conjugated cyclohexadienones.

Wir berichten im folgenden über α, β -ungesättigte cyclische Ketone, die sich photochemisch dadurch auszeichnen, dass sie spezifisch Reaktionen aus einem höheren elektronischen Anregungszustand eingehen. Aus den tiefstliegenden Anregungszuständen [$S_1(n, \pi^*)$, $T_{1,2}(n, \pi^*$ bzw. π, π^*)] werden diese Prozesse nicht beobachtet. Die reaktive Molekel wird durch Lichteinstrahlung in der zweiten Absorptionsbande erzeugt ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung), nicht aber durch längerwelliges Licht (daher «spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Reaktionen»). Die Reaktionen umfassen eine ($\gamma \rightarrow \alpha$)-Wanderung des gesättigten Kohlenstoffatoms eines Ringsubstituenten (formal eine sigmatrope suprafaciale 1,3-Verschiebung) sowie eine intramolekulare Wasserstoffabstraktion durch das α -Kohlenstoffatom des Enons³⁾.

Synthese der Acetal-enone. – Die Synthesen der photochemischen Substrate sind in den Schemata 1–3 zusammengefasst.

Schema 1. Synthese der Dimethoxymethyl- bzw. Äthylendioxymethyl-cyclohexenone **6**, **8** und **9(-d₈)**⁴⁾



Reaktionsbedingungen: 1 = (CH₂OH)₂/p-TsOH/Bz, Rückfluss. 2 = (*i*-Bu)₂AlH/Äther, –80°. 3 = HCl/Aceton, RT. 4 = Py–SO₃/Me₂SO/Et₃N, RT. 5 = konz. HCl/MeOH, RT. 6 = MsOH/Bz, RT. 7 = D₂O/NaOH/Dioxan, Rückfluss.

Die Konstitutionsformeln der Verbindungen **8**, **9(-d₈)**, **12(-d_{5,6})**, **14**, **20a(-d₈)**, **b**, **22** und **26** ergeben sich zwangsläufig aus den betreffenden Synthesegängen und sind zudem lückenlos durch UV-, IR-, NMR- und MS-Daten belegt (siehe exp. Teil). Die Konfigurationszuordnung der Methylgruppen an C(8) und C(10) von **20a** (*cis*) und **20b** (*trans*) wurde rückschliessend aus dem Resultat der Röntgendiffraktionsanalyse des einen Photoproduktes (**40a**, *vide infra*) getroffen.

³⁾ Ein Teil dieser Resultate bildete bereits Gegenstand von Kurzmitteilungen [2] und Referaten [3]. Ferner wird gleichzeitig von Karvaš, Marti, Wehrli, Schaffner & Jeger [4] eine Arbeit über Anwendungen und erweiterte Untersuchungen auf dem Steroidgebiet veröffentlicht.

⁴⁾ Alle Verbindungen sind racemisch. RT. = Raumtemperatur.

UV.-Bestrahlungen. – Die Bestrahlung von **8** in Hexan mit Wellenlängen ≥ 313 nm ($n \rightarrow \pi^*$ -Anregung) führte ausschliesslich⁵⁾ zur hinreichend bekannten Doppelbindungsverschiebung (*Schema 4*: **8** \rightarrow **29**) [5]. Wenn aber statt langwelligen UV.-Lichts solches von 254 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung) verwendet wurde, beobachtete man neu die zusätzliche Fragmentierung zu einem Gemisch der doppelbindungsisomeren Dimethylcyclohexenone **32** und **33** sowie die Ausbildung von **30** und **31** (zwei Epimere). Nach vollständigem Umsatz von **8** betrug die gas-chromatographisch bestimmte Ausbeute ca. 4% **29**⁵⁾, 6% **30** und 45% **31** nebst kleineren Mengen an **32** und **33**. Analog spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierte Photoisomerisierungen waren auch mit **6** zu erzielen, wobei das Mengenverhältnis der Produkte **27** und **28** in Isooctan und Methanol (Gesamtausbeuten ca. 30%) stark variierte (siehe Tabelle).

Die Verbindung **9** lieferte durch 254-nm-Bestrahlung in 2-Methyltetrahydrofuran kein Cyclisierungsprodukt, sondern lediglich Fragmentierungsprodukte (**32** und **33**) und das umgelagerte Isomere **34**⁵⁾. In einem Mischexperiment mit je 0,1M **8** und **9-d₆** wurden als 1,3-Umlagerungsprodukte ausschliesslich nicht markiertes Dimethylacetal **30** und deuteriertes Äthylenacetal **34-d₆** gebildet (*Schema 5*).

Das Acetal-enon **12** – ein zur bicyclischen Verbindung erweitertes Analogon von **8** – verhielt sich photochemisch ähnlich (*Schema 6*). Bestrahlungen mit Wellenlängen > 340 nm in Methanol und in *t*-Butylalkohol ergaben nur sehr langsame Umsätze unter Bildung mehrerer Produkte, von welchen bisher einzig das auch auf einem anderen Weg hergestellte (*Schema 9*) Bicyclo[3.1.0]hexanon-Isomere **36** durch gas-chromatographische Vergleiche nachgewiesen werden konnte. In Isooctan, Benzol und Acetonitril dominierte hingegen bei der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung die bedeutend raschere Doppelbindungsverschiebung **12** \rightarrow **35**. Durch 254-nm-Bestrahlung bildeten sich wiederum neu, je nach Lösungsmittel praktisch allein oder auch in Konkurrenz zur

Tabelle. Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverhältnisse **27/28** aus **6** und **37/38** aus **12**^{a)}

Ausgangsketon	Lösungsmittel	Produktverhältnis 27 bzw. 37 ^{b)}	28 bzw. 38
0,082M 6	Isooctan	1	1 ^{c)}
0,082M 6	Methanol	1	(Spuren) ^{c)}
0,067M 12	Isooctan	1	6 ^{d)}
0,067M 12	<i>t</i> -Butylalkohol	2	1 ^{d)}
0,067M 12	Methanol	10	1 ^{d)}

a) Bestrahlung mit 254 nm.

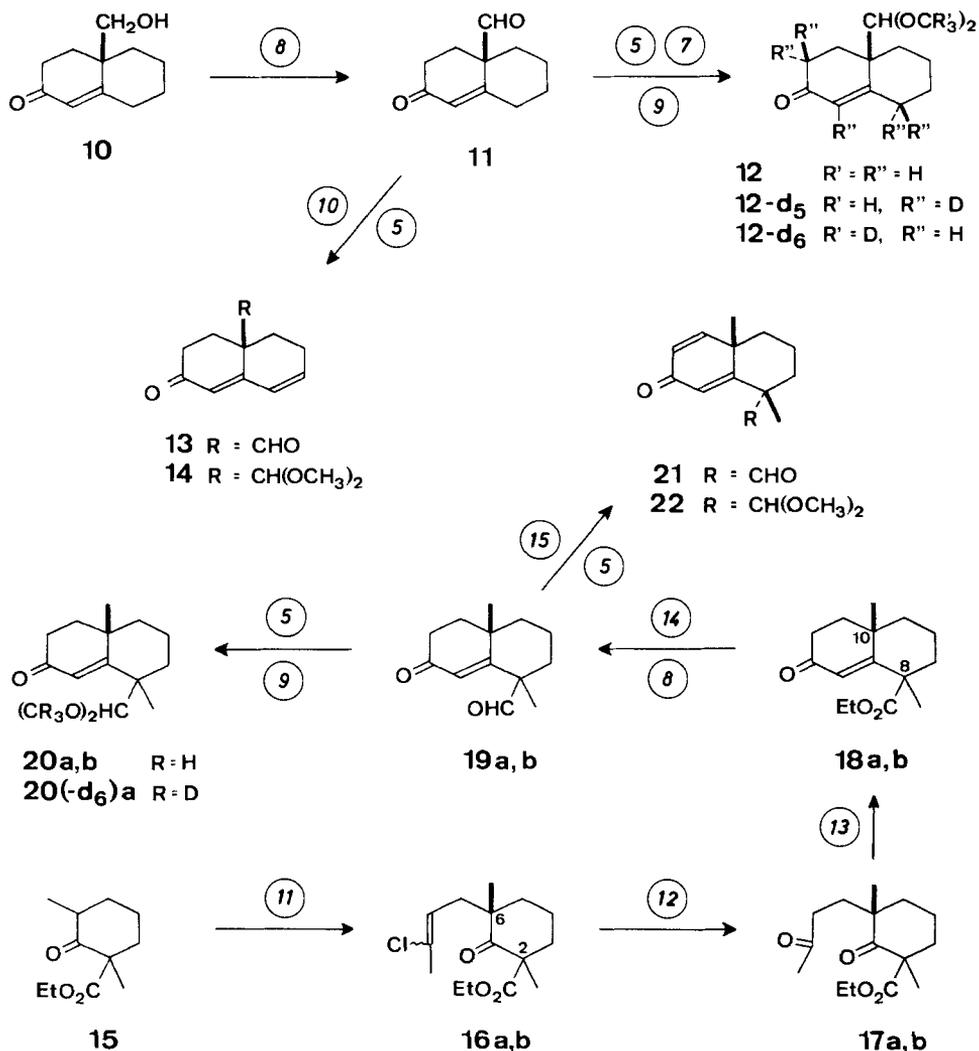
b) Bestimmt als Cyclopropylketon **39**.

c) Geschätzt mittels NMR. am Rohgemisch.

d) Geschätzt mittels Gas-Chromatographie.

⁵⁾ Diese quantitativen Angaben beziehen sich nur auf definierte, chromatographisch isolierbare Produkte. Speziell aus den Verbindungen **8**, **9**, **12** und **14** wurden photochemisch in z.T. erheblichen Mengen amorphe, schwerflüchtige Produktgemische gebildet, die verworfen wurden und hier unberücksichtigt bleiben. Ausserdem ist zu beachten, dass die quantitative Erfassung der β, γ -ungesättigten Ketone **29** und **35** insofern schwierig ist, als die Rückisomerisierung zu den konjugierten Enonen bereits beim Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur erfolgen kann (vgl. dazu [5b]). Es ist möglich, dass die photochemische Doppelbindungsverschiebung z. B. im Fall von **9** lediglich infolge dieser thermischen Labilität gas-chromatographisch nicht erfasst wurde.

Schema 2. Synthese der Dimethoxymethyl-octalone **12** ($-d_{5,6}$) und **20a** ($-d_8$), **b** sowie der Dimethoxymethyl-hexalone **14** und **22**^{a)}

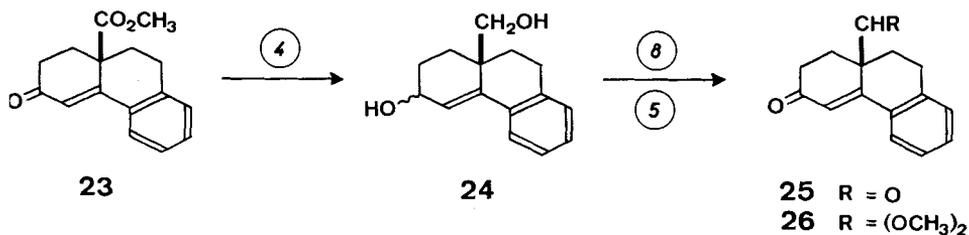


a) **a** = *cis*-, **b** = *trans*-Konfiguration der Methylgruppen. Reaktionsbedingungen: 5, 7 = siehe Schema 1. 8 = CrO₃/Py/CH₂Cl₂, RT. 9 = konz. HCl/CD₃OD, RT. 10 = Chloranil/*t*-BuOH, Rückfluss. 11 = 1,3-Dichlorbut-2-en/NaH/KJ/HCONMe₂, RT. 12 = konz. H₂SO₄/AcOH, 0°. 13 = Pyrrolidin/Bz, Rückfluss – AcONa/AcOH, Rückfluss. 14 = (*i*-Bu)₃AlH/Äther, 0°. 15 = 2,3-Dichloro-4,5-dicyano-*p*-benzoquinon/Dioxan, Rückfluss.

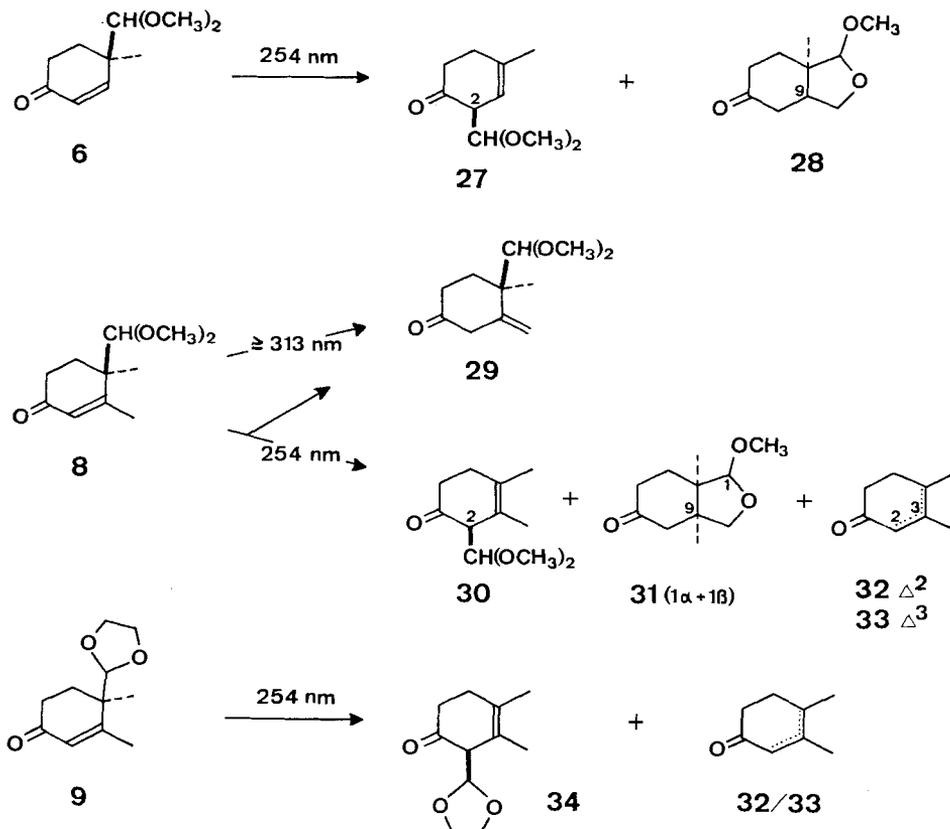
Doppelbindungsverschiebung, Umlagerungs- (**37**) und Cyclisierungsprodukte (**38**). Die Verbindung **37** isomerisierte sich im Verlauf der Bestrahlung weiter zum Cyclopropylketon **39**, das unter den angewandten Bedingungen stabil ist. Die Isolierung von **37** war deshalb relativ schwierig und gelang nur in kleinen Mengen. Eine Probe

Schema 3. *Synthese des Dimethoxymethyl-hexahydrophenanthrons 26⁴⁾*

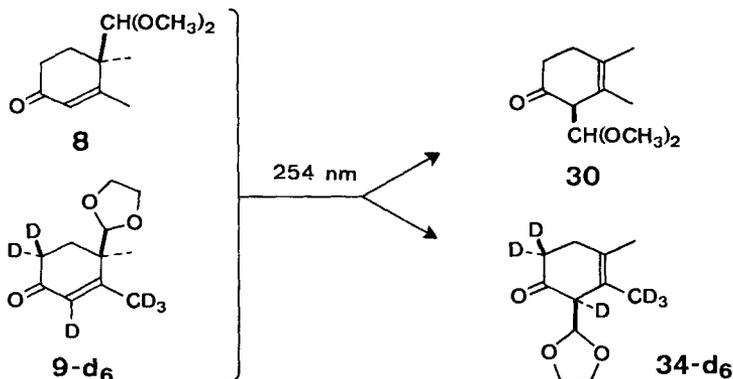
Reaktionsbedingungen: siehe Schemas 1 und 2.



Schema 4. *Resultate der UV.-Bestrahlung von 6, 8 und 9⁴⁾*

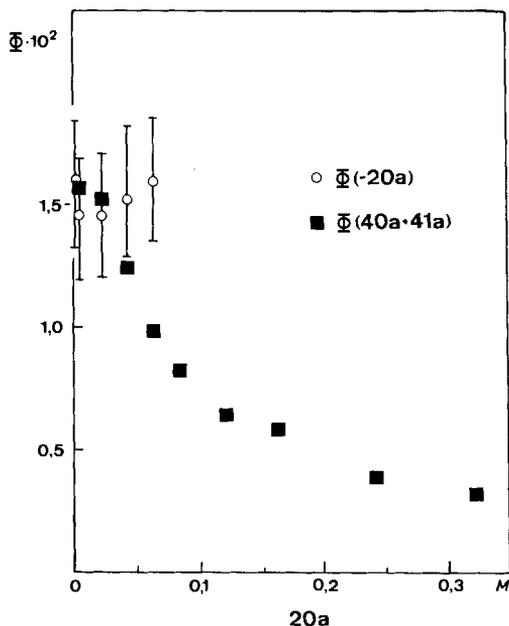


davon wurde durch Triplet-Sensibilisierung (Bestrahlung von 37 in Acetonlösung mit 254 nm) praktisch quantitativ in 39 umgewandelt. Das Verhältnis der Photoprodukte von 12 (38 und 39 bzw. 37) variierte stark in Isooctan und alkoholischen Lösungsmitteln (siehe Tabelle). Präparative Ansätze zur Gewinnung des [4.4.3]-12-Oxapropellans 38 ergaben Ausbeuten von 40% nach chromatographischer Isolierung an Kieselgel, wenn die Bestrahlung in einem Zweiphasensystem aus Hexan und

Schema 5. UV.-Bestrahlung eines Gemisches von **8** und **9-d₆**)

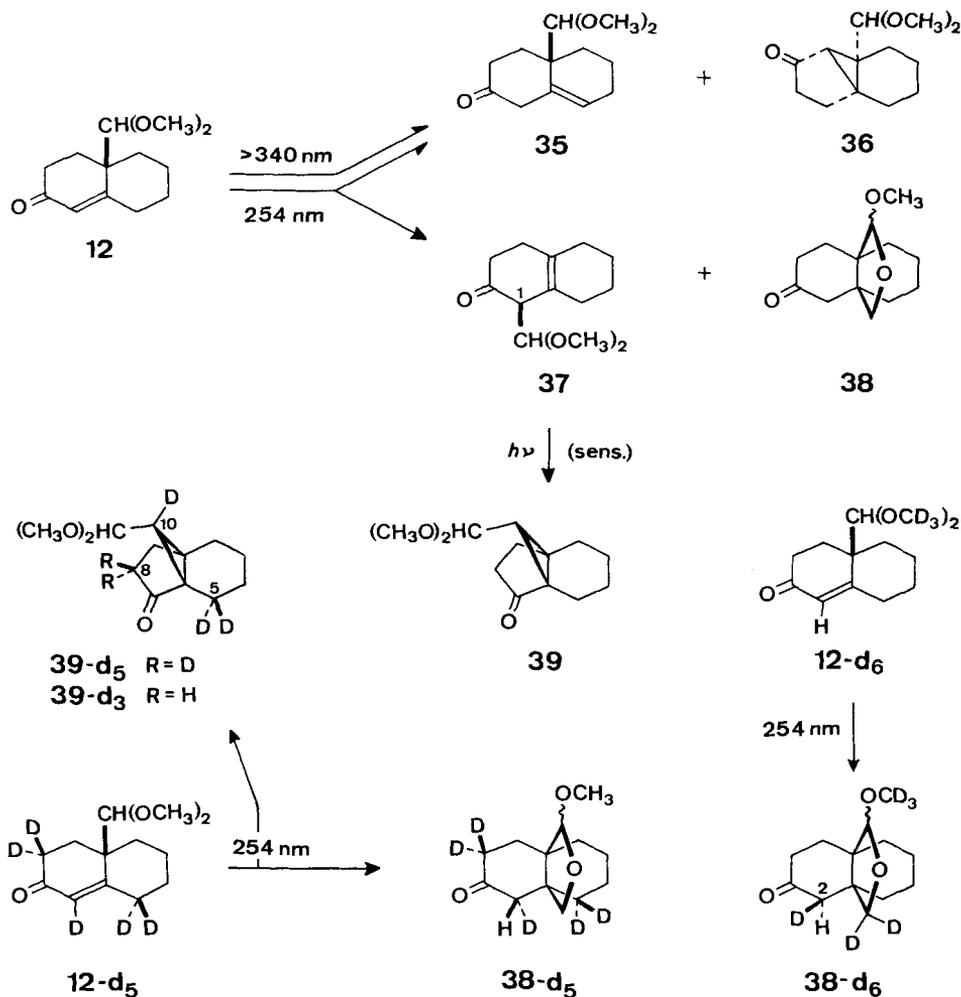
Dithionit enthaltender wässriger Natriumhydroxidlösung unter starkem Rühren ausgeführt wurde, um das Produkt **35** kontinuierlich in das Ausgangsmaterial **12** zurückzuisomerisieren.

Die Verbindung **20a** ergab in Isooctan keine feststellbaren Produkte, wenn Wellenlängen > 340 nm während Perioden eingestrahlt wurden, die unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen für einen praktisch vollständigen Umsatz von **12** zum β,γ -ungesättigten Isomeren **35** ausreichten. Zum Nachweis des unreaktiven Triplettzu-



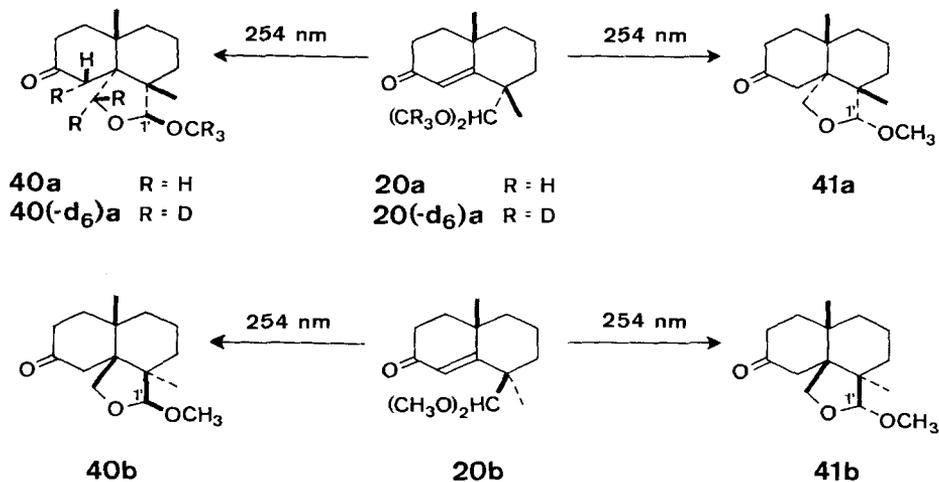
Figur 1. Quantenausbeuten $\Phi(-20a)$ und $\Phi(40a + 41b)$ als Funktion der Anfangskonzentration von **20a**.

Bestrahlungen in Isooctan-Lösung mit 245 nm; Analysen mittels UV.-Spektroskopie (○) bzw. Gas-Chromatographie (■)

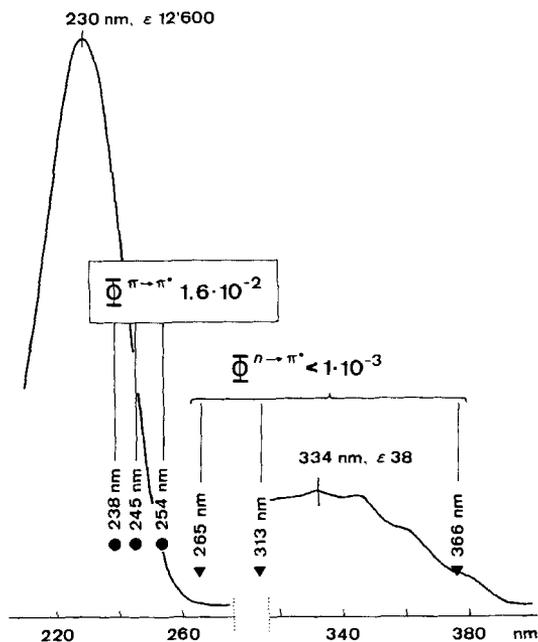
Schema 6. Resultate der UV.-Bestrahlung von **12**, **12-d₅** und **12-d₆**⁴)


standes von **20a** durch bimolekulare Energieübertragung wurde die Bestrahlung in Gegenwart von 0,18 M 1,3-Cyclohexadien wiederholt. Sie resultierte in der Triplett-sensibilisierten Dimerisierung des Diens [6]. Bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit 254 nm hingegen wurden **20a** und **20b** in die entsprechenden 1'-epimeren Cyclisierungsprodukte **40a/41a** und **40b/41b** in den ungefähren Mengenverhältnissen 3:2 bzw. 3:1 umgewandelt (Schema 7). Die gas-chromatographische Überprüfung beider Photolysegemische liess keine anderen Produkte erkennen. Nach vollständigem Umsatz von **20a** (0,06 M) und chromatographischer Auftrennung an Kieselgel konnten die kristallinen Verbindungen **40a** und **41a** in einer Gesamtausbeute von 77% gewonnen werden.

Eine Bestrahlungsreihe mit verschiedenen Konzentrationen von **20a** zeigte eine markante Abnahme von $\Phi(40a + 41b)$ mit zunehmender Anfangskonzentration ab

Schema 7. Resultate der UV.-Bestrahlung von **20a**, **20(-d₆)a** und **20b⁴**)

ca. 0,05M **20a**, während $\Phi(-20a)$ im Bereich von $<0,06M$ keine derartige Konzentrationsabhängigkeit zeigte (siehe Fig. 1). Parallel mit der Abnahme von $\Phi(40a + 41a)$ war die zunehmende Bildung unlöslichen Materials zu beobachten, das nicht



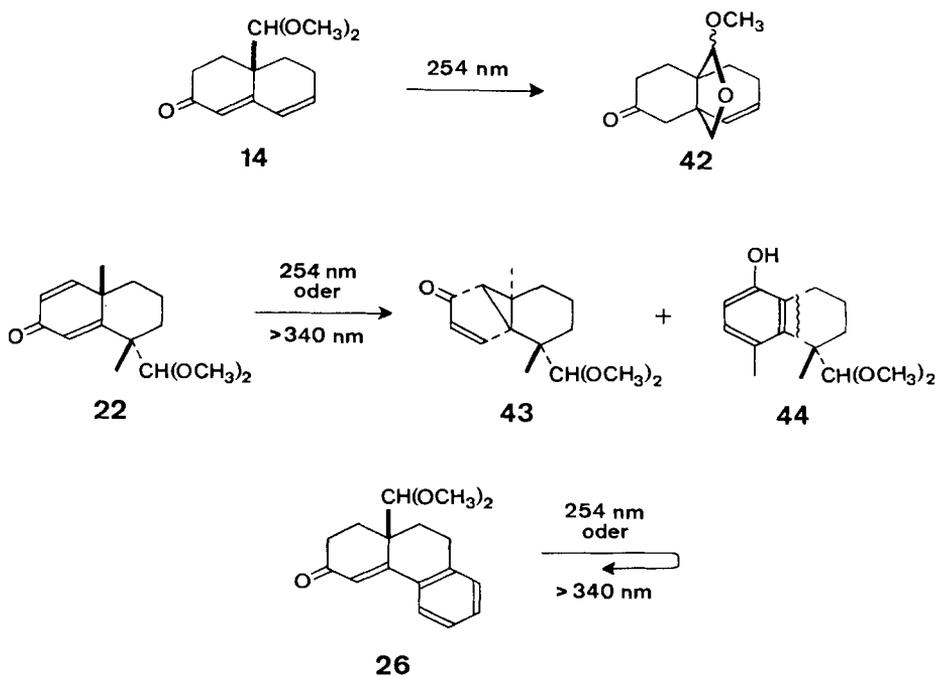
Figur 2. UV.-Absorptionsspektrum von **20a** und Quantenausbeuten der Reaktion **20a** \rightarrow **40a** + **41a** bei verschiedenen Wellenlängen.

Alle Messungen in $1,7 \cdot 10^{-4}$ und $4 \cdot 10^{-2}M$ Isooctan-Lösungen

näher charakterisiert wurde. Die Quantenausbeuten der Reaktion $20a \rightarrow 40a + 41a$ bei grosser Verdünnung ($\leq 0,04M$) und bei verschiedenen Wellenlängen (238, 245 und 254 nm) innerhalb des $\pi \rightarrow \pi$ -Absorptionsbereichs betragen durchwegs 0,016 (siehe Fig. 2).

Die photochemische Umsetzung der deuterierten Verbindungen $12-d_5$, $12-d_6$ und $20(-d_6)a$ in Isooctan und in *t*-Butylalkohol zu den entsprechenden Cyclisierungsprodukten $38-d_5$ (und ferner zu $39-d_5$), $38-d_6$ (Schema 6) und $40(-d_6)a$ (Schema 7) verlief in jedem Fall unter Beibehaltung des vollen ursprünglichen Deuteriumgehaltes. Die Überprüfung des Isotopengehaltes des Produkte erfolgte durch Integration der 1H -NMR.-Spektren⁶⁾. Die Bestrahlung äquimolarer Gemische von $12 + 12-d_6$ sowie $20a + 20(-d_6)a$ und die anschliessende massenspektrometrische Auswertung der Produktgemische $38 + 38-d_6$ und $40a + 40(-d_6)a$ ergab für die Photocyclisierung kinetische H/D-Isotopeneffekte von 2,7 bzw. 1,75.

Schema 8. Resultate der UV.-Bestrahlung von **14**, **22** und **26**⁴⁾



⁶⁾ In unserer ersten Kurzmitteilung [2a] wurde erwähnt, dass das in *t*-Butylalkohol gebildete Photoprodukt $38-d_6$ einen Fehlbetrag von 35% eines Deuteriums durch partiellen Verlust der Isotopenmarkierung an C(2) aufwies. Dieses Resultat ergab sich aus GC./MS.-Kombinationsanalysen, welche direkt mit der Reaktionslösung ausgeführt worden waren. Nachträgliche NMR.-Messungen zeigten nun aber, dass dieser Deuteriumverlust erst im Verlauf des Analysengangs eingetreten sein kann. Die Interpretation in [2a], dass die Einbusse an Deuterium auf den protischen Austausch auf der Stufe eines hydroxylhaltigen Zwischenproduktes der Photocyclisierung (Reaktionsvariante *a*, Schema 14) zurückzuführen sei, ist deshalb gegenstandslos.

Das linear konjugierte Acetal-dienon **14** lieferte in Isooctan-Lösung (0,067M) nach längerer Bestrahlungsdauer mit Wellenlängen > 340 nm lediglich amorphe, schwerlösliche Produkte, während mit 254 nm zusätzlich und als einziges Isomeres das Cyclisierungsprodukt **42** in einer Ausbeute von 25%⁵⁾ gebildet wurde (*Schema 8*). Das gekreuzt konjugierte Dienon **22** hingegen ergab unabhängig von den eingestrahelten Wellenlängen (254 nm oder > 340 nm) stets dasselbe Produktgemisch, in welchem das Bicyclo[3.1.0]hexenon-Isomere **43** und ein Phenol vom Typus **44** dominierten, und die Verbindung **26** – ein Benzhomologes von **14** – erwies sich bei der Bestrahlung in beiden Wellenlängenbereichen als weitgehend photostabil.

Strukturaufklärung der Photoprodukte. – Als hinlänglich schlüssige Strukturbeweise für die Photoprodukte der monocyclischen Acetal-enone **6**, **8** und **9** (*Schema 4*) genügen die spektroskopischen Daten. Das β,γ -ungesättigte Keton **29** weist im NMR. ein durch Feinkopplungen verbreitertes Singulett bei 4,82 δ auf, das den Methylenprotonen der exocyclischen Doppelbindung zuzuordnen ist. Ausserdem isomerisiert sich das Produkt schon beim Stehen in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur zum α,β -ungesättigten Ausgangsmaterial (**8**) zurück.

Die beiden Produkte einer 1,3-Wanderung der Dimethoxy- und Äthylendioxy-Methylgruppen, **30** bzw. **34**, zeigen im IR. Ketonbanden um 1720 cm^{-1} und im NMR. je ein Singulett um 1,7 δ für die olefinisch gebundenen Methylgruppen. Ferner tritt das C(2)-Proton als breites Dublett um 2,8 δ auf, entstanden durch Kopplung mit dem Acetal-Methinproton bei 4,45 bzw. 5,04 δ (**30**: $J = 5,2$ Hz; **34**: 3,5 Hz), was für **30** durch Doppelresonanzexperimente bestätigt wurde. In den Massenspektren erscheinen die Dimethoxymethyl- und Äthylendioxymethyl-Ionen als Hauptfragmente bei $m/e = 75$ bzw. 73. Die epimeren Cyclisierungsprodukte **31** sind durch IR.-Ketonbanden um 1720 cm^{-1} und ein Massenspektrum gekennzeichnet, in welchem anstelle des für Dimethylacetale typischen Fragments von $m/e = 75$ u. a. das durch den Verlust eines Methylformiat-Äquivalents gebildete Ion von $m/e = 138$ auftritt. Die NMR.-Spektren weisen Singulettsignale für je zwei anguläre Methylgruppen, eine Methoxygruppe, die Methylenprotonen der Acetalbrücke (um 3,6 δ) sowie das Acetal-Methinproton (um 4,6 δ) auf. Es gibt keine direkten Hinweise zugunsten der Zuordnung des Konfigurationsunterschieds an C(1). Sie beruht lediglich auf der Annahme, dass der Ringschluss an C(9) bevorzugt zur *cis*-Verknüpfung führt.

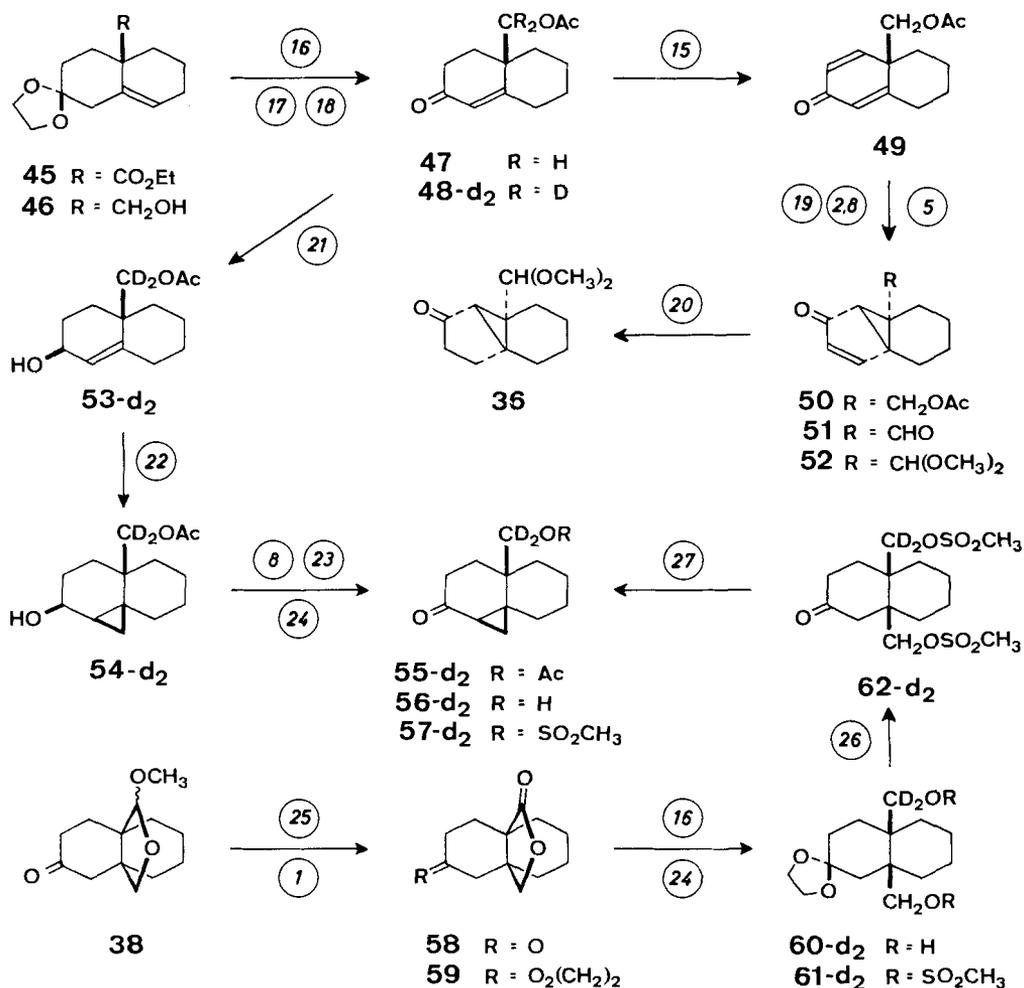
Die Spektraldaten von **27** und **28** sind im Wesentlichen analog zu denjenigen von **30/34** und **31**. Das Fehlen der olefinisch gebundenen Methylgruppe im Ausgangsketon (**6**) führt im NMR.-Spektrum von **27** zu einer zusätzlichen Kopplung des C(2)-Protons (Doppeldublett bei 2,9 δ) mit dem Vinylproton bei 5,46 δ ($J = 4,5$ Hz), das seinerseits Feinkopplungen mit den allylischen Methyl- und Methylenprotonen aufweist. Durch Doppelresonanz mit Einstrahlung bei 2,9 δ konnten denn auch die Signale des Acetal-Methinprotons (Dublett bei 4,43 δ , $J = 4,5$ Hz) und des Vinylprotons entkoppelt werden. Ferner bilden die Methylenprotonen der Acetalbrücke in **28** ein *ABM*-System mit $J = 7, 8$ und 18,5 Hz, das sich im Doppelresonanzexperiment durch Einstrahlung bei 2,5 δ (H-C(9)) zu einem *AB*-System bei 3,88 und 4,19 δ ($J = 18,5$ Hz) vereinfachte.

Die Dimethyl-cyclohexenone **32** und **33** schliesslich sind vor allem durch die UV.- und IR.-Daten der α,β - bzw. β,γ -ungesättigten Ketongruppierung (**32**: $\epsilon_{\text{max}}^{235\text{nm}} =$

11100, $\epsilon_{\max}^{309\text{nm}} = 35$; $\nu_{\text{C=O, C=C}} = 1667, 1634 \text{ cm}^{-1}$. **33**: $\epsilon_{\max}^{279\text{nm}} = 63$; $\nu_{\text{C=O}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$) und NMR.-Signale im Frequenzbereich für Methylgruppen und olefinische Protonen charakterisiert.

Die Strukturaufklärungsarbeiten für die Photoprodukte von **12** sind in den Schemas 9 und 10 zusammengefasst. Der gas-chromatographische Nachweis des Umlagerungsproduktes **36** im Reaktionsgemisch wurde durch Ko-injektion mit einem synthetischen Präparat erbracht, dessen Herstellung über die bekannte Lumiketon-

Schema 9. Strukturbeweis der Photoprodukte **36** und **38**⁴⁾

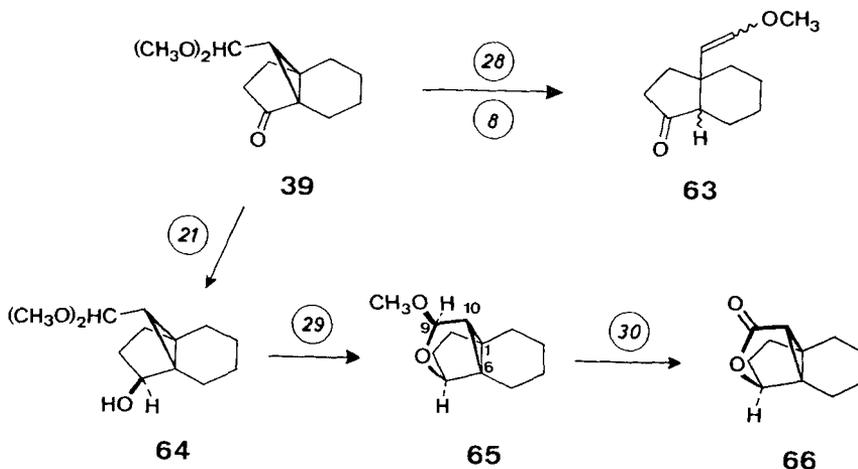


Reaktionsbedingungen: 1, 2, 5, 8, 15 = siehe Schemas 1 und 2. 16 = LiAlD₄/Äther, Rückfluss. 17 = Ac₂O/Py, RT. 18 = HCl/H₂O/Aceton, RT. 19 = 254 nm/*t*-BuOH, RT. 20 = LiAlH₄/Py, RT. 21 = NaBH₄/MeOH, RT. 22 = (CH₂)₂ZnF₂/Äther, 0°. 23 = Na₂CO₃/MeOH, RT. 24 = MsCl/Py, RT. 25 = CrO₃/H₂SO₄/Aceton, RT. 26 = *p*-TsOH/H₂O/Aceton, RT. 27 = K₂CO₃/MeOH, RT.

Umlagerung eines gekreuzt konjugierten Cyclohexadienons (**49** → **50**; vgl. [7]) als Schlüsselschritt erfolgte. Die Umwandlung des Photocyclisierungsproduktes **38** in das Cyclopropylketon-mesylat **57-d₂** und dessen Herstellung aus **45** sind bereits früher [2a] ausführlich besprochen worden. Dasselbe gilt auch für die deuterierten Produkte **38-d₅** und **38-d₆**.

Das 1,3-Umlagerungsprodukt **37** weist im IR.-Spektrum eine Ketobande bei 1720 cm^{-1} auf, und im NMR.-Spektrum sind die Methinprotonen an C(1) und der Acetalgruppierung durch ein *AX*-Spektrum bei $2,88\ \delta$ bzw. $4,58\ \delta$ ($J = 5\text{ Hz}$) vertreten.

Schema 10. Strukturbeweis des Photoproduktes **39**⁴⁾

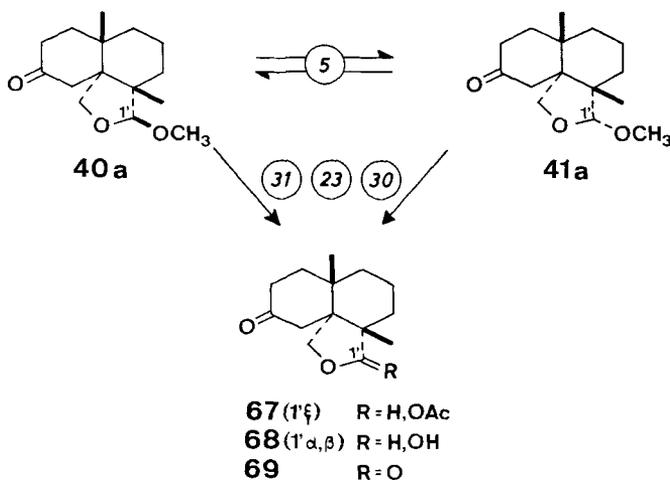


Reaktionsbedingungen: **8**, **21** = siehe Schemas 2 und 9. **28** = Li/NH_3 , -40° . **29** = $(\text{CO}_2\text{H})_2/\text{MeOH}$, RT. **30** = $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Aceton}$, 0° .

Die im *Schema 10* wiedergegebenen chemischen Umwandlungen stellen zusammen mit H/D-Austauschexperimenten an **39-d₅** (*Schema 6*) und **63** sowie den betreffenden Spektraldaten einen lückenlosen Strukturbeweis für die Verbindung **39** dar. Die Behandlung von **39-d₅** mit Kaliumhydroxid in wässrigem Methanol resultierte in einem Austausch von zwei Deuteriumatomen gegen Wasserstoff (\rightarrow **39-d₃**). Das NMR.-Spektrum von **39** in Deuteriobenzol zeigt nebst den beiden Methoxylsignalen speziell ein *AX*-Spinsystem der Cyclopropyl- und Acetal-Methinprotonen ($1,55$ bzw. $4,31\ \delta$, $J = 7\text{ Hz}$), das in den Spektren von **39-d₃** und **39-d₅** zu einem Singulett des letzteren Protons reduziert ist. Die mit einer Methoxyl-Eliminierung verbundene reduktive Dreiringöffnung von **39** ist spektralanalytisch direkt durch die Kombination von drei Merkmalen nachweisbar. So erhöht sich die Keton-IR.-Frequenz von 1723 (**39**) auf 1740 cm^{-1} (**63**; in CCl_4), und es wurde ein zusätzliches Proton in α -Stellung zur Ketogruppe eingeführt, wie dies der basenkatalysierte Austausch von insgesamt drei Wasserstoffen gegen Deuterium in **63** aufzeigte. Schliesslich belegen die MS.- und NMR.-Spektren die Umwandlung der bis-angulären Dimethoxymethylmethano-Teilstruktur in eine anguläre 2-Methoxyvinylgruppe. Das MS.-Spektrum von **39** ist durch ein Hauptfragment von $m/e = 75$ (Di-

methoxymethyl-Ion) und einem Molekel-Ion von 21% relativer Intensität gekennzeichnet. Das Molekel-Ion von **63** ist hingegen deutlich stabiler (100%) und es treten bei $m/e = 163$ (80%) und 138 (67%) vermehrt Fragmente in Erscheinung, welche der Abspaltung von Methoxyl bzw. C_3H_5O aus dem Fünfring zugeschrieben werden können (die entsprechenden MS.-Werte von **63-d₃** liegen bei $m/e = 166$ und 139). Ferner werden das *AX*-Spektrum und die zwei Dreiprotonensingulette (3,15 und 3,20 δ) der Dimethoxymethylmethano-Teilstruktur von **39** im NMR.-Spektrum von **63** durch eine neue *AX*-Signalgruppe bei 4,85 und 6,36 δ und ein Methoxyl-Singulett bei 3,54 δ ersetzt. Die Spinkopplungskonstante von 13 Hz der beiden Vinylprotonen gestattet keine zuverlässige Konfigurationszuordnung der Doppelbindung in **63**. Die schrittweise Umwandlung von **39** in das γ -Lacton **66** (IR.: 1770 cm^{-1} in CCl_4) erbringt den Beweis der *cis*-Anordnung von Keto- und Dimethoxymethylgruppe am Dreiring von **39**. Auf die *endo*-Lage des Methoxyls von **65**⁷⁾ wurde anhand der sehr kleinen Spinkopplung (<1 Hz) zwischen CH(9) und CH(10) geschlossen (der dihedrale Winkel zwischen den beiden Protonen beträgt *ca.* 100° in **65** und *ca.* 20° in der epimeren *exo*-Strukturvariante, gemessen an *Dreiding*-Modellen).

Schema 11. Chemische Umwandlungen der Photoprodukte **40a** und **41a**⁴⁾



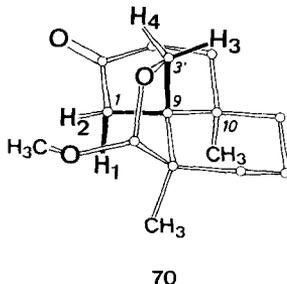
Reaktionsbedingungen: 5, 23, 30 = siehe Schemas 1, 9 bzw. 10. 31 = AcOH/*p*-TsOH, RT.

Die Strukturaufklärung der 8,10-*cis*-Dimethyl-Photoprodukte **40a** und **41a** beruht auf der schon früher [2b] ausführlich besprochenen 1'-Epimerisierung der beiden Verbindungen und ihre Umwandlung in das Keto- γ -lacton **69** (Schema 11) sowie der Röntgendiffraktionsanalyse von **40a**⁸⁾. Die *cis*-Anordnung des Wasserstoffs an C(1) zur angulären Methylgruppe an C(10) von **40(-d₆)a** ergibt sich aus der Analyse der C(1)- und C(3')-Methylenprotonensignale im NMR.-Spektrum von **40a**, beru-

⁷⁾ Die *endo*-Bezeichnung bezieht sich auf die Anordnung zum Dodccangerüst, das als Basis der rationalen Nomenklatur für **65** dient (siehe exp. Teil).

⁸⁾ Zur Röntgendiffraktionsanalyse von **40a** siehe auch die gleichzeitige Veröffentlichung von *Bernardinelli & Gerdil* [8].

hend auf der durch die Röntgendiffraktionsanalyse [8] bestimmten Konformation (vgl. **70**). Alle vier Protonen sind durch Doppeldublett-Signalgruppen vertreten, hervorgerufen durch geminale (H_1-H_2 : $J = 17$ Hz; H_3-H_4 : 9 Hz) und Fern-Spinkopplungen ($J = 1$ und 3 Hz). Der grössere der beiden letzteren Werte ist den Protonen H_1 und H_3 aufgrund der angenähert planaren W-Anordnung der sie verbindenden σ -Bindungen über $C(1)-C(9)-C(3')$ zuzuordnen (vgl. dazu [9]). Dadurch ist auch die Identität des Wasserstoffatoms an $C(1)$ von **40(-d₆)a** mit H_1 festgelegt (2,50 δ). In Übereinstimmung mit Zuordnung liegt das H_2 -Signal bei tieferem Feld (3,02 δ) infolge der praktisch linearen Anordnung von $O_{(C=O)}-H_2-O_{(CH_3O)}$ mit minimalen Abständen.



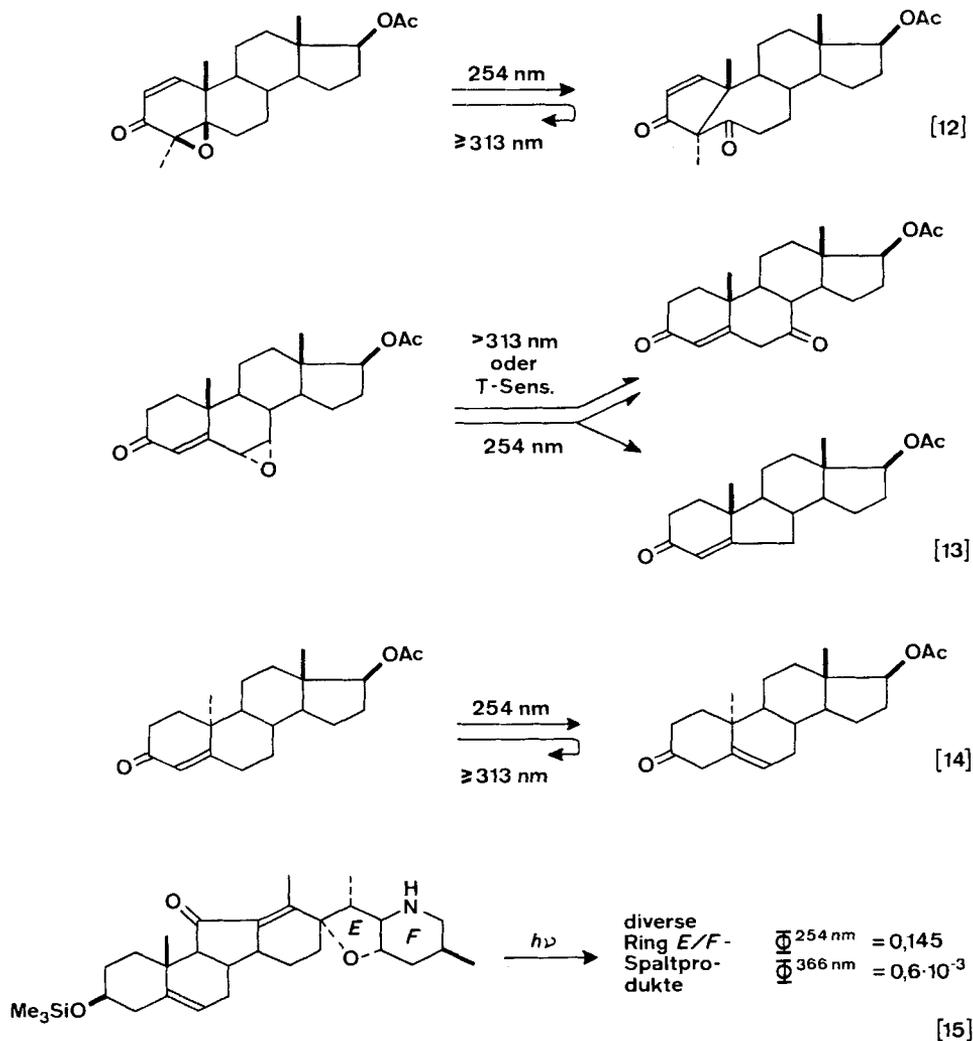
Das Gemisch der 8,10-*trans*-Dimethyl-Photoprodukte **40b** und **41b** konnte chromatographisch nicht in die Epimeren aufgetrennt werden. Die konstitutionelle Identität mit der **a**-Reihe folgt aus der weitgehenden Übereinstimmung der massgebenden IR.-Banden sowie des Massenspektrums des Gemisches mit den entsprechenden Daten der **a**-Isomeren. Im NMR.-Spektrum von **40b/41b** liessen sich nebst den angulären Methylsignalen (Dreiprotonen-Singulette bei 0,92 und 1,02 δ) je zwei Singulett-Signale für die Methoxyl- (3,25 und 3,26 δ) und $C(1')$ -Methinprotonen (4,07 und 4,17 δ) der beiden Epimeren feststellen.

Das Cyclisierungsprodukt **42** des linear konjugierten Acetaldienons **14** (Schema 8) liess sich durch katalytische Hydrierung in das gesättigte Oxapropellan **38** überführen, während die Photoisomeren des gekreuzt konjugierten Dienons **22** konstitutionell nur durch ihre Spektraldaten belegt sind. Die Bicyclo[3.1.0]hexenon-Teilstruktur von **43** ist mit einer UV.-Absorption bei 270 (Schulter) und 236 nm ($\epsilon_{\max} = 6800$), einer IR.-Ketonbande von 1698 cm^{-1} und den Doppeldublett-NMR.-Signalen bei 5,88 ($J = 6$ und 2 Hz) und 7,51 δ ($J = 6$ und 1,2 Hz) für die miteinander und zusätzlich mit dem Cyclopropylproton spin-gekoppelten olefinischen α - bzw. β -Protonen ausgewiesen⁹⁾. Das phenolische Isomere **44** ist speziell im NMR.-Spektrum durch Signale einer aromatisch gebundenen Methylgruppe (2,04 δ) und von zwei *ortho*-ständigen Protonen (6,41 und 7,04 δ , $J = 8,5$ Hz) gekennzeichnet. Überdies sind in beiden Spektren die Signale der noch intakten geminalen Methyl-/Dimethoxymethyl-Gruppierung vertreten. Die auf diesen Daten beruhende Zuordnung der Strukturvarianten **43** und **44** entspricht den zu erwartenden Produkttypen, welche in den photochemischen Umlagerungssequenzen allgemein bevorzugt entstehen⁹⁾.

⁹⁾ Zur Photoisomerisierung von gekreuzt konjugierten Cyclohexadienonen und den Spektral-daten der Produkte vgl. [7] [10].

Diskussion. - [Photochemische Untersuchungen von α,β -ungesättigten Ketonen beschränkten sich bisher trotz ihres grossen Umfangs zur Hauptsache auf die Einstrahlung von Wellenlängen > 280 nm (oder unselektive Einstrahlung im gesamten Absorptionsbereich), womit vorzugsweise der energetisch tiefstliegende erste Singulettzustand, $S_1(n,\pi^*)$, direkt besetzt wird. Im allgemeinen dominieren hier der $S_1 \rightarrow T$ Spin-Multiplizitätswechsel ("intersystem crossing") und Reaktionen aus einem der tiefliegenden Triplettzustände¹⁰). Die UV.-Absorptionseigenschaften der α,β -ungesättigten Ketone - häufig deutlich voneinander abgesetzte $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Über-

Schema 12. Literaturbeispiele von spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Reaktionen α,β -ungesättigter Ketone



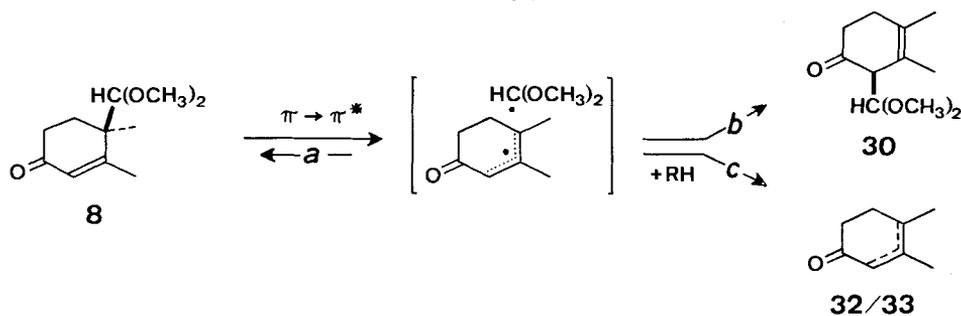
¹⁰) Für Literaturreferate siehe [7] [11].

gänge – prädestinieren diese aber auch zum vergleichenden Studium der Photochemie bei selektiver Anregung zum zweiten Singulettzustand, $S_2(\pi, \pi^*)$. *A priori* kann erwartet werden, dass der Anregungszustand S_2 mindestens überwiegend durch die $S_2 \rightarrow S_1$ *internal conversion* ohne chemische Veränderung partiell deaktiviert wird. Dass aber auch chemische Reaktionen in Konkurrenz zum thermischen Abbau von S_2 treten können, wurde von uns bereits früher an verschiedenen Enon-Systemen gefunden. Diese Beispiele sind im *Schema 12* zusammengestellt. Sie sind dadurch charakterisiert, dass entweder die durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung ausgelösten Reaktionen sich von den auch aus S_1 zugänglichen Umwandlungen mechanistisch unterscheiden oder die tiefstliegenden Anregungszustände chemisch nicht reaktiv sind¹¹⁾.

Natur des reaktiven Anregungszustandes. Die durch $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung erzielbaren Umwandlungen der hier untersuchten Acetal-enone – Doppelbindungsverschiebung, Umlagerung zu Bicyclohexanon-Isomeren (z.B.: **12** \rightarrow **35** + **36**, *Schema 6*) – sind als Reaktionen der tiefstliegenden Triplettzustände bekannt [5]. Die Wellenlängen, welche für die 1,3-Verschiebung und die Cyclisierung (z.B.: **12** \rightarrow **37** + **38**) erforderlich sind, belegen, dass S_1 hierfür nicht ausreicht und die Anregung zu S_2 notwendig ist. Diese Photoreaktionen konkurrenzieren somit die $S_2 \rightarrow S_1$ *internal conversion*. Mit der Wellenlängen-Unabhängigkeit der Quantenausbeute für die Cyclisation **20a** \rightarrow **40a** + **41a** innerhalb des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbereichs (s. Fig. 2) ist ferner erwiesen, dass vibratorische Terme des $^1(\pi, \pi^*)$ -Zustandes keine Rolle spielen. Daraus folgt, dass das thermisch äquilibrierte Niveau von $S_2(\pi, \pi^*)$ entweder mit dem Reaktivzustand identisch ist oder zur Erreichung des letzteren durchlaufen wird.

Reaktionsmechanismen. Die in den Verbindungen **6**, **8**, **9** und **12** (*Schemas 4* und *6*) auftretenden $\gamma \rightarrow \alpha$ -Verschiebungen des Formylacetal-Substituenten entspricht formal einer sigmatropen 1,3-Umlagerung, die nach den *Woodward-Hoffmann*'schen Regeln für konzertierte photochemische Prozesse [22] *suprafacial* mit Retention am wandernden Kohlenstoffatom ablaufen müsste. Es ist aber festzuhalten, dass zur Zeit kein stichhaltiger Nachweis zugunsten einer konzertierten Umlagerung vorliegt. Der Mischversuch mit **8** + **9-d₆** (*Schema 5*) schliesst einen intermolekularen Austausch der Substituenten aus und dokumentiert damit lediglich eine, allein dafür noch unzureichende Randbedingung. Eine mit diesem Befund ebenso zu vereinbarende und deshalb auch zu berücksichtigende Reaktionsvariante kombiniert im photochemischen Primärschritt die Formylacetal-Wanderung mit der vor allem in der monocyclischen Reihe gleichzeitig feststellbaren Eliminierung des Substituenten (z.B. **8** \rightarrow **32** + **33**). Sie besteht in der photolytischen Spaltung zu einem Radikalpaar, das sich durch «Käfig»-Rekombination [unter Ausbildung von Ausgangsmaterial (*a*) oder Umlagerungsprodukt (*b*)] sowie Dissoziation und Wasserstoffabstraktion aus dem Lösungsmittel [Bildung der Dimethylcyclohexenone (*c*)] wieder stabilisiert (vgl. *Schema 13*).

¹¹⁾ Als weitere Beispiele von spezifisch $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Reaktionen ungesättigter Ketonclassen sich die Dreiringöffnung eines gekreuzt konjugierten Spiro[5.2]octadionons [16], die Cyclisierung von 3,4-Dimethylpent-3-en-2-on zum Oxacyclobuten [17] und die Fragmentierung eines α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxyketons zu einem Allen-diketon [18] aufzuführen. Ferner sind Wellenlängenabhängigkeiten beschrieben [19], die möglicherweise auf vibratorische Effekte (vgl. [20]) zurückzuführen sind. Für zusätzliche Literaturstellen siehe [21].

Schema 13. Reaktionsvariante mit Radikalpaar-Zwischenprodukt für die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Formylacetal-Verschiebung¹⁾


Die photochemische 1,3- $\gamma \rightarrow \alpha$ -Verschiebung eines gesättigten Kohlenstoffatoms ist unseres Wissens erstmals bei der Verbenon-Chrysanthenon-Isomerisierung beobachtet und bisher erst durch wenige Beispiele weiter belegt worden [23–25]. Sie alle betreffen ausnahmslos Umlagerungen von Ring-Kohlenstoffatomen, für die aus strukturellen Gründen eine Differenzierung der extremen Fälle einer konzertierten Wanderung und voller Dissoziation in ein Diradikal-Zwischenprodukt nicht ohne weiteres möglich ist. Die letztere Variante ist immerhin in einer photosensibilisierten Bicyclo[3.2.0]hept-3-en-2-on \rightarrow 7-Oxonorbornen-Umlagerung anhand der freien Rotation der 1,3-wandernden Methylengruppe während des Reaktionsverlaufs nachgewiesen worden [25].

Die Isomerisierung des Photoproduktes **37** zum Cyclopropylketon **39** entspricht einer für β, γ -ungesättigte Ketone charakteristischen Tripletreaktion, der Oxy-di- π -methan-Umlagerung. Infolge des meist ungenügenden S \rightarrow T Multiplizitätswechsels dieser Chromophore ist dafür mehrheitlich eine Triplet-Sensibilisierung erforderlich¹²⁾. Alle Anzeichen sprechen dafür, dass dies auch für **37** \rightarrow **39** zutrifft. So liess sich die Umlagerung auch an isoliertem **37** durch Energieübertragung von Aceton erzielen, und eine analoge Sensibilisierung durch Triplet-angeregtes **12** bei der 254-nm-Bestrahlung dieses Ketons drängt sich schon deshalb auf, weil das β, γ -ungesättigte Keton **37** unter diesen Reaktionsbedingungen kein Licht absorbiert.

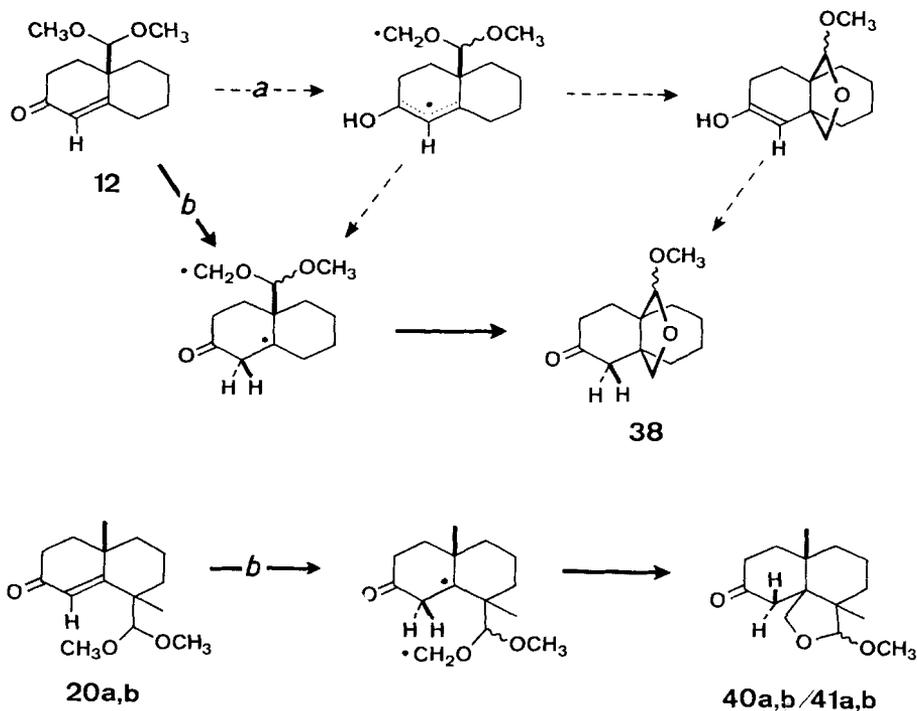
Für die Photocyclisierungen **6** \rightarrow **28**, **8** \rightarrow **31** und **12** \rightarrow **38** kamen *a priori* zwei Reaktionswege in Betracht – beide mit der Abstraktion eines Methoxylwasserstoffatoms im photochemischen Primärschritt, die durch den kinetischen H/D-Isotopeneffekt von 2,7 in der bicyclischen Reihe angezeigt ist: einerseits eine Wasserstoffübertragung an den Ketonsauerstoff (vgl. *a*, Schema 14), gefolgt von Ringschluss und Ketonisierung des enolischen Diradikal-Zwischenproduktes, andererseits eine direkte Wasserstoffübertragung an das α -Kohlenstoffatom des Enons (*b*). Um die zu grosse Distanz zwischen Ketonsauerstoffatom und den Methoxylwasserstoffatomen in der Grundzustandsgeometrie hinreichend zu verringern, würde die Verwirklichung der Variante *a* eine Verdrillung des angeregten Enon-Chromophors voraussetzen, wie sie z. B. in der Konformation des T(π, π^*)-Zustandes solcher cyclischer Ketone

¹²⁾ Siehe [26] für kürzliche Übersichtsartikel über die Photochemie von β, γ -ungesättigten Ketonen. Die nächstliegende Analogie zur Umlagerung in das Cyclopropylketon **39** findet sich in der Photoisomerisierung des unsubstituierten $\Delta^{9,10}$ -Octal-2-ons [27].

vorliegt [11]. Das Auftreten der Zwischenstufe(n) mit einer enolischen Hydroxylgruppe liesse überdies erwarten, dass bei der Cyclisierung der Di-(trideuteriomethoxy)-Verbindung **12-d₆** in einem alkoholischen Lösungsmittel das transferierte Deuterium protisch ausgetauscht würde. Die diesbezüglichen Experimente verliefen aber negativ, und es bestehen somit keine Anhaltspunkte für das Auftreten des Reaktionswegs *a*⁶⁾.

Die Verbindungen der Konstitution **20** wurden in die Untersuchung einbezogen, um die zweite Reaktionsvariante (*b*) zu testen. In beiden Diastereomeren ist, unabhängig von der Ringkonformation im angeregten Reaktivzustand, die Entfernung zwischen dem Ketonsauerstoffatom und den Methoxygruppen genügend gross, um eine Wasserstoffabstraktion durch den Sauerstoff mit grosser Wahrscheinlichkeit

Schema 14. Mechanistische Varianten der Photocyclisierung⁴⁾

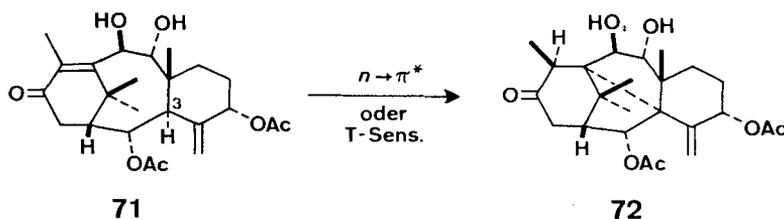


auszuschliessen¹³⁾. Dass die Photocyclisierung (**20** → **40** + **41**) dennoch gerade hier besonders sauber abläuft, darf als gesichertes Indiz zugunsten einer bisher in der Enon-Photochemie mit Ausnahme des nachfolgend erwähnten Falls präzedenzlosen Wasserstoffabstraktion durch die α -Stellung des Chromophors gewertet werden.

¹³⁾ Nach Abschätzungen an *Dreiding*-Modellen unter Berücksichtigung der *van der Waal*-Radien betragen die Minimalabstände zwischen dem Ketonsauerstoff und den Methoxywasserstoffatomen > 3,5 Å für **20a** und > 3 Å für **20b** (hier ungefähr in der für eine Wasserstoffabstraktion äusserst ungünstigen O → C-Achse).

Nakanishi *et al.* [28] fanden kürzlich, dass Taxinin und einige Derivate dieses Naturstoffs (Schema 15: **71**) bei $n \rightarrow \pi^*$ -Bestrahlung oder Triplett-Sensibilisierung zu Iso-

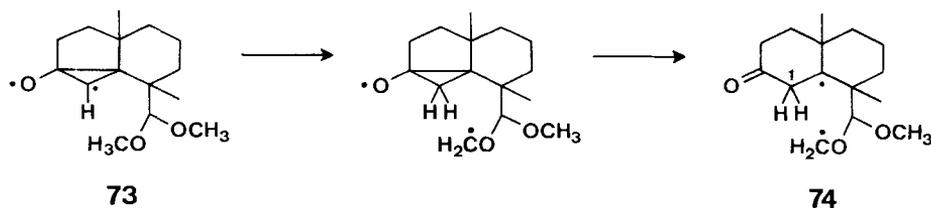
Schema 15



meren vom Typus **72** cyclisiert werden. Dieser Ringschluss erfolgt offensichtlich unter Übertragung des allylischen C(3)-Wasserstoffs an das Enon- α -Kohlenstoffatom. In Anbetracht der äusserst nahe über der Doppelbindung angeordneten C(3)-H-Gruppe im starren Gerüst von **71** wird hier von den Autoren eine konzertierte $\sigma + \pi$ -Cycloaddition begünstigt.

Die – im Gegensatz zur Konzentrations-unabhängigen $\Phi(-20a)$ – mit zunehmender Konzentration abnehmende Quantenausbeute der Produktbildung [$\Phi(40a + 41a)$]; siehe Fig. 1] ist mit dem im Schema 14 postulierten photochemischen Biradikal-Primärprodukt vereinbar. So mag dieses bei ausreichender Konzentration zusätzlich zur intramolekularen Cyclisierung auch intermolekulare Radikalreaktionen eingehen. Dieses Reaktionsmodell steht mit der Beobachtung in Übereinstimmung, dass bei der Bestrahlung in relativ hoher Konzentration auch noch schwerlösliche Nebenprodukte gebildet werden. Es muss aber auch die alternative Möglichkeit berücksichtigt werden, dass der reaktive Anregungszustand selbst in Konkurrenz zur intramolekularen Wasserstoffübertragung zu intermolekularen Reaktionen befähigt ist. Aus den Daten in Fig. 1 und einem $k_{diff} \sim 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für bimolekulare, diffusionskontrollierte Prozesse in Isooctan lässt sich eine maximale Lebensdauer (τ) von der Grössenordnung *ca.* 10^{-8} s der für den Konzentrationseffekt verantwortlichen Spezies abschätzen. Obwohl keine Lebensdauerdaten für $S_2(\pi, \pi^*)$ -Zustände konjugierter cyclischer Enone zur Verfügung stehen, erscheint dieser τ -Wert ungewöhnlich gross und würde besser auf einen höheren Triplettzustand¹⁴⁾ oder aber einen adiabatisch modifizierten Anregungszustand der Konstitution **73**¹⁵⁾ (Schema 16) passen.

Schema 16

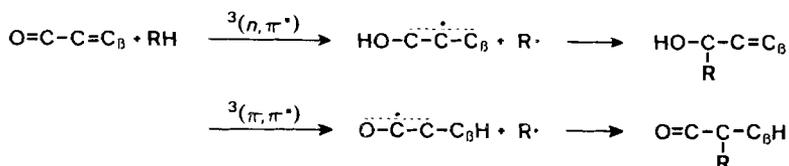


¹⁴⁾ Der tiefstliegende $T_1(\pi, \pi^*)$ -Zustand von **20a** besitzt eine Lebensdauer von 53 ms, gemessen in (Äther/Isopentan/Äthanol-5:5:2)-Glas bei 78 K.

¹⁵⁾ Dazu ist zu bemerken, dass für 3,4-Dimethylpent-3-en-2-on eine Oxabicyclobuten-Struktur als tiefliegender reaktiver Anregungszustand ausgeschlossen worden ist [29].

Spezies **73** bietet zudem den Vorteil, eine zwangsläufige Begründung der Wasserstoffübertragung an das α -Kohlenstoffatom, C(1), zu liefern. Ferner liesse diese gegenwärtig hypothetische Formulierung einen Mechanismus für den physikalischen Energieabbau unter direkter Wiederherstellung des S_0 -Ausgangsmaterials (*internal conversion* **73** \rightarrow **20** unter Umgehung des S_1 -Niveaus) erwarten, wobei dafür speziell die Reorganisation der für die Wasserstoffübertragung ungünstigen *trans*-Anordnung von Dreiring und Dimethoxymethylgruppe in Frage kommt¹⁶⁾.

Die photolytische Wasserstoffübertragung durch das Enon- α -Kohlenstoffatom ergänzt die Wasserstoffabstraktionsprozesse in dieser Verbindungsklasse, welche sich bisher auf Reaktionen der n, π^* - und π, π^* -Triplettzustände beschränkten. Eine Korrelation zwischen der tiefstliegenden Triplettkonfiguration und dem Modus der Wasserstoffabstraktion ergab sich z. B. aus den emissionsspektroskopischen und photochemischen Untersuchungen von Testosteron [$\rightarrow T_1(\pi, \pi^*)$, H an β -C] und 6,6-Difluor- A^4 -androgen-3,17-dion [$\rightarrow T_1(n, \pi^*)$, H an O] [30]:



Die Ausführung dieser Arbeit wurde ermöglicht durch finanzielle Unterstützung seitens des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Firmenich SA., Genf.

Experimenteller Teil

Ohne anderslautende Angaben gilt: Zur *Aufarbeitung* wurden die Rohgemische in organischen Lösungsmitteln (meist CH_2Cl_2 , Benzol oder Äther) aufgenommen, mit H_2O oder wässriger ges. NaCl-Lösung neutral gewaschen, über Na_2SO_4 oder MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum im Rotationsverdampfer abgezogen. In der *Gas-Chromatographie* (GC.) verwendete man He als Trägergas, ca. 2 ml/Min. für Kapillarkolonnen [$150' \times 0,01''$; DC-550, QF-1, OV-101] und 70–150 ml/Min. für gepackte Kolonnen [präparativ: $10' \times 3/8''$, semipräp./analytisch: $10' \times 1/4''$; 5% SE-30 oder 5% QF-1 auf Chromosorb G-AW-DMCS, 20% Apiezon L auf Chromosorb W-NAW]. Die chromatographische Kontrolle auf Einheitlichkeit der Endprodukte erfolgte stets durch *Dünnschichtchromatographie* [DC.; Merck Kiesegel-Fertigplatten; Nachweis der Flecke durch Fluoreszenzlicht (254 oder > 300 nm) und Anfärben durch Besprühen mit H_2SO_4] und/oder GC. Für die präparative Säulenchromatographie wurde Kiesegel Merck (Korngrösse 0,05–0,2 mm) in Stufensäulen verwendet. Die *Sdp.* und *Smp.* sind nicht korrigiert. *UV.-Spektren*: λ_{max} in nm und ϵ -Werte in Klammern angefügt. *IR.-Spektren*: ohne anderslautende Angabe in CCl_4 ; ν_{max} in cm^{-1} . *NMR.-Spektren*: 60 oder 100 MHz; ohne anderslautende Angabe in CCl_4 ; δ -Werte bezogen auf internes $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Abkürzungen: *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplett) und *q* (Quadruplett) für Spektren erster Ordnung, *m* (Multiplett) für Signalgruppen höherer Ordnung, *b* (breites, undeutlich strukturiertes Signal), *J* (Kopplungskonstante in Hz). Die integrierte Protonenzahl für die einzelnen Signale stimmt mit den jeweils angefügten Zuordnungen überein. *Massenspektren* (MS.): die *kursiv* geschriebene Massenzahl entspricht dem Ion grösster Signalintensität.

Herstellung des Enon-acetals 6 (Schema 1). – *1-Äthylendioxy-4-carboäthoxy-4-methylcyclohex-2-en* (**2**). Eine Lösung von 1 g 4-Carboäthoxy-4-methylcyclohex-2-en (**1**) [31], 1 g $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ und 10 mg *p*-Toluolsulfonsäure wurde 2 Std. im Wasserabscheider gekocht, dann auf eine ges. wässrige NaHCO_3 -Lösung gegossen und mit Benzol extrahiert. Die Destillation des

¹⁶⁾ Eine weitere Möglichkeit einer «chemischen» *internal conversion* besteht in der Reversibilität der Wasserstoffübertragung in den Biradikal-Zwischenprodukten (z. B. **74**), für welche ebenfalls noch kein experimenteller Nachweis erbracht ist.

Rohproduktes lieferte bei 100°/0,1 Torr 1 g **2** (Ausbeute 80%). – IR.: 1035, 1115, 1190, 1654, 1735. – NMR.: 1,28/s, H₃–CC(4); 1,28/t + 4,12/q, J = 7, H₅–C₂O; 3,88/b_s, H₄–C₂O₂; 5,46 + 5,81/AB, J = 10, H–C(2 und 3). – MS.: 222 (M⁺), 198, 153, 112.

C₁₂H₁₈O₄ (226,27) Ber. C 63,70 H 8,02% Gef. C 63,54 H 8,17%

1-Äthylendioxy-4-hydroxymethyl-4-methyl-cyclohex-2-en (**3**). 6,1 g **2** in 150 ml abs. Äther wurden unter Argon bei –80° mit 60 ml einer Lösung von 20 Vol.-% (*i*-Bu)₃AlH in Methylcyclohexan versetzt. Nach 30 Min. wurde das überschüssige Reduktionsmittel mit Aceton zerstört, das Gemisch auf eisgekühlten AcONa/AcOH-Puffer gegossen und mit CH₂Cl₂/2N Na₂CO₃-Lösung aufgearbeitet. Man erhielt 5,0 g reines Produkt **3** (Ausbeute 100%). – IR.: 1030, 1100, 1650, ca. 3500 (breit), 3640. – NMR.: 1,00/s, H₃–CC(4); 3,30/b_s, H₂–CC(4); 3,90/s, H₄–C₂O₂; 5,50 + 5,60/AB, J = 10, H–C(2 und 3). – MS.: 184 (M⁺), 166, 154, 153, 112.

C₁₀H₁₆O₃ (184,24) Ber. C 65,19 H 8,75% Gef. C 65,19 H 8,85%

4-Hydroxymethyl-4-methyl-cyclohex-2-enon (**4**). 550 mg **3** wurden 30 Min. bei RT. und unter Rühren mit 200 µl 5N Salzsäure in 10 ml Aceton hydrolysiert. Durch Extraktion mit CH₂Cl₂ wurden 350 mg reines Produkt **4** erhalten (Ausbeute 83%). – IR.: 1050, 1690, ca. 3450 (breit), 3630. – NMR.: 1,18/s, H₃–CC(4); 3,60/s, H₂–CC(4); 6,05 + 6,82/AX, J = 10,5, H–C(2 bzw. 3). – MS.: 140 (M⁺; C₈H₁₂O₂), 110, 95, 81.

4-Formyl-4-methyl-cyclohex-2-enon (**5**). Einer Lösung von 350 mg **4** und 3 g Et₃N in 7,5 ml abs. Me₂SO wurden langsam unter Rühren bei RT. 1,2 g Pyridin-SO₃-Komplex in wenig Me₂SO zuge tropft. Nach 2 Std. wurde auf eisgekühlte 2N Salzsäure gegossen und mit Benzol extrahiert. Die Filtration des Rohproduktes durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) lieferte 250 mg **5** (Ausbeute 72%). – IR.: 1618, 1690, 1735, 2700, 2800, 2870. – NMR.: 1,33/s, H₃–CC(4); 6,05 + 6,74/AX, J = 10, H–C(2 bzw. 3); 9,62/s, H–CC(4). – MS.: 138 (M⁺; C₈H₁₀O₂), 110, 109, 95, 87.

4-Dimethoxymethyl-4-methyl-cyclohex-2-enon (**6**). 150 mg **5** wurden 14 Std. bei RT. mit 20 µl konz. Salzsäure in 10 ml MeOH behandelt. Die Extraktion mit CH₂Cl₂/H₂O lieferte quantitativ **6**. – UV. (EtOH): 224 (9950), ca. 305 (Schulter, ca. 30). – IR.: 1080, 1110, 1685, 2830. – NMR.: 1,12/s, H₃–CC(4); 3,50 + 3,53/2s, zwei H₃–CO; 4,02/s, H–CC(4); 5,83 + 6,69/AX, J = 10,5, H–C(2 und 3). – MS.: 184 (M⁺; C₁₀H₁₆O₃), 75.

Herstellung der Enon-acetale 8, 9 und 9-d₃ (Schema 1). – 3,4-Dimethyl-4-dimethoxymethyl-cyclohex-2-enon (**8**). 1,0 g 1-Äthylendioxy-3,4-dimethyl-4-formyl-cyclohex-2-en (**7**) [32] wurde 30 Min. bei RT. und unter Rühren mit 100 µl konz. Salzsäure in 5 ml MeOH behandelt und dann mit CH₂Cl₂/H₂O extrahiert. Durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) und anschließende präp. GC. (5% SE-30/Chromosorb G) wurden 300 mg **8** (Ausbeute 30%) isoliert. – UV. (EtOH): 240 (13400), 320 (48). – IR.: 1080, 1110, 1620, 1675, 2820. – NMR.: 1,10/s, H₃–CC(4); 1,90/d, J = 1,5, H₃–CC(3); 3,40 + 3,44/2s, zwei H₃–CO; 4,12/s, H–CC(4); 5,61/q, J = 1,5, H–C(2). – MS.: 198 (M⁺), 75.

C₁₁H₁₈O₃ (198,26) Ber. C 66,64 H 9,15% Gef. C 66,58 H 9,14%

3,4-Dimethyl-4-äthylendioxymethyl-cyclohex-2-enon (**9**). 5,0 g **7** und 0,5 ml Methansulfonsäure wurden in 50 ml abs. Benzol 1 Std. bei RT. gerührt und darauf nach Zugabe eines Überschusses an K₂CO₃ durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) filtriert. Die frakt. Vakuumdestillation lieferte 2,4 g **9** (Ausbeute 48%). – UV. (EtOH): 238 (11750), ca. 300 (68). – IR. (CHCl₃): 1100, 1620, 1665, 2880. – NMR.: 1,16/s, H₃–CC(4); 1,96/d, J = 1,5, H₃–CC(3); 3,93/b_m, H₄–C₂O₂; 4,90/s, H–CC(4); 5,79/q, J = 1,5, H–C(2). – MS.: 196 (M⁺; C₁₁H₁₆O₃), 95, 73.

3-Trideuteriomethyl-4-äthylendioxymethyl-4-methyl-2,6,6-trideuterio-cyclohex-2-enon (**9-d₆**). Eine Lösung von 200 mg **9** und 50 mg NaOH in 9 ml Dioxan und 9 ml D₂O wurde 1 Std. zum Sieden erhitzt, darauf in Äther aufgenommen, die org. Phase 2mal mit D₂O gewaschen, und das Produkt gas-chromatographisch gereinigt. – MS.: 4% d₄, 27% d₅, 69% d₆.

Herstellung der Enon-acetale 12, 12-d₅ und 12-d₆ sowie des Dienon-acetals 14 (Schema 2)¹⁷⁾. – 10-Formyl-Δ^{1,9}-octal-2-on (**11**). Zu einer Lösung von 26,4 ml Pyridin in 400 ml

¹⁷⁾ Anmerkung der Redaktion: Auf Wunsch der Autoren wurde die von ihnen benutzten und von den IUPAC-Regeln abweichenden Bezeichnungen der angulären Kohlenstoffatome der Decalin- und Hydrindenderivate mit C(9 und 19) [statt 8a und 4a] bzw. C(8 und 9) [statt 7a und 3a] ausnahmsweise belassen.

CH_2Cl_2 (getrocknet durch Filtration über basisches Al_2O_3 , Akt. I) wurden bei RT. und unter Rühren 16,02 g CrO_3 portionenweise zugegeben. Nach 10 Min. weiteren Rührens tropfte man eine Lösung von 4,0 g 10-Hydroxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**10**) [33] in wenig CH_2Cl_2 zu. Es wurde 30 Min. weitergerührt, darauf mit 400 ml Äther versetzt, das ausgefallene Pyridinebromat über Celit abfiltriert und Pyridin azotrop mit Toluol abgedampft. Die Filtration in CH_2Cl_2 durch neutrales Al_2O_3 (Akt. III) ergab 3,1 g **11** (Ausbeute 78%). – IR.: 1630, 1680, 1730, 2670, 2750, 2790, 2860. – NMR.: 5,92/b.s., H—C(1); 9,63/s, H—CC(10). – MS.: 178 (M^+ ; $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$), 150, 149.

10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**12**). Die Acetalisierung von **11** mit HCl/MeOH (vgl. **7** → **8**) lieferte nach Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) die Verbindung **12** (Ausbeute 50%). Smp. 53–55° (krist. aus Hexan). – UV. (EtOH): 244 (12600), 313 (68). – IR.: 1075, 1105, 1626, 1670, 2820. – NMR.: 3,49 + 3,55/2s, zwei H_3 —CO; 4,54/s, H—CC(10); 5,78/b.s., H—C(1). – MS.: 224 (M^+ ; $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$), 193, 164, 151, 91, 75.

10-Dimethoxymethyl-1,3,3,8,8-pentadeuterio- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**12-d₅**). Die Deuterierung von **12** erfolgte mit $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{Dioxan}$ (vgl. **9** → **9-d₆**). – MS.: 2% d_3 , 26% d_4 , 72% d_5 .

10-Di(trideuteriomethoxy)-methyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**12-d₈**). 500 mg **11** wurden 5 Std. bei RT. mit 25 μl konz. $\text{HCl}/\text{CD}_3\text{OD}$ behandelt, mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ aufgearbeitet und das Rohprodukt 2 Std. in 20 ml siedender ges. methanolischer K_2CO_3 -Lösung gehalten. Das durch Extraktion mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ gewonnene Rohprodukt wurde durch präp. GC. und Kristallisation aus Hexan gereinigt und ergab so 247 mg **12-d₆** (Ausbeute 38%). – IR.: zusätzliche Banden bei 2063, 2110, 2130, 2205, 2243. – MS.: 196 [M^+ ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{D}_6\text{O}_3$)— CD_3O], 167, 91, 87.

10-Formyl- $\Delta^{1,9}$;7-hexal-2-on (**13**). Eine Lösung von 1,9 g **11** und 3,64 g Chloranil in *t*-Butylalkohol wurde 4,5 Std. zum Sieden erhitzt, dann eingedampft und der Rückstand in CH_2Cl_2 durch neutrales Al_2O_3 (Akt. III) filtriert. Die Chromatographie des Rohproduktes (1,3 g) an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) lieferte 631 mg eines Präparates, das sich nach NMR. aus **13** [5,90/s, H—C(1); 6,37/s, H—C(7 und 8); 9,71/s, H—CC(10)] und einer nicht identifizierten zweiten Komponente [3,64/b.s.; 5,78/s] zusammensetzte. Aufgrund der Verarbeitung zu **14** enthielt dieses Gemisch > 80% **13**. – UV. (EtOH) einer gas-chromatographisch (SE-30) gereinigten Probe: 278 (16500).

10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$;7-hexal-2-on (**14**). 630 mg **13** (siehe oben betr. Zusammensetzung des Präparates) wurden mit HCl/MeOH (vgl. **7** → **8**) acetalisiert. Die Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) ergab 640 mg **14** (Ausbeute 81%). Smp. 72–74° (krist. aus Aceton/Hexan). – UV. (EtOH): 280 (26900). – IR.: 1075, 1103, 1595, 1625, 1655. – NMR.: 3,39 + 3,50/2s, zwei H_3 —CO; 4,32/s, H—CC(10); 5,80/s, H—C(1); 6,20/s, H—C(7 und 8). – MS.: 222 (M^+ ; $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$), 75.

Herstellung der Enon-acetale 20a, b und 20(-d₆)a sowie des Dienon-acetals 22 (Schema 2)¹⁷⁾. – Gemisch der 2-Carbäthoxy-cis/trans-2,6-dimethyl-6(3-chlor-but-2-enyl)-cyclohexanone (**16a, b**). 30,5 g 2-Carbäthoxy-2,6-dimethyl-cyclohexanon (**15**) [34] wurde langsam bei RT. und unter Rühren zu einer Lösung von 5 g ölfreiem NaH und 20 g KJ in 750 ml abs. HCONMe_2 getropft. Nach 6 Std. wurden 30 g 1,3-Dichlor-but-2-en zugegeben, das Ganze 15 Std. weitergerührt, dann auf eine eisgekühlte ges. NH_4Cl -Lösung gegossen und mit Benzol/ H_2O aufgearbeitet. Eine frakt. Destillation lieferte bei 105–115°/0,1 Torr 23 g **16a, b** (Ausbeute 53%). – IR.: 1662, 1705, 1733. – NMR.: 1,00 + 1,03 (3H) + 1,22/3s, H_3 —CC(2 und 6); 1,22/t, $J = 7$ + ca. 4,1/m, H_5 — C_2O ; 2,1/b.s., H_8 —C (butenyl); 5,3/b.t, $J = 6$ + 5,5/b.t, $J = 8$, H—C (butenyl). – MS.: 284/286 (M^+ ; $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Cl}$), 249, 239/241, 238/240, 210/212, 203, 196, 167, 113, 85.

Diastereomere Diketo-ester **17a** und **17b**. 100 ml eisgekühlte konz. H_2SO_4 wurde langsam zu einer Lösung von 23 g **16a, b** in 25 ml AcOH getropft, das Gemisch nach 2 Std. (Ende der HCl -Entwicklung) unter Rühren auf $\text{H}_2\text{O}/\text{Eis}$ gegossen und mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/2\text{N Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung aufgearbeitet. Man erhielt 20,8 g eines Gemisches von **17a, b** (Ausbeute ca. 95%), das direkt verarbeitet wurde. Zur Analyse wurden die Diastereomeren gas-chromatographisch (QF-1) aufgetrennt:

2-Carbäthoxy-cis-2,6-dimethyl-6(3-oxo-butyl)-cyclohexanon (**17a**). – IR.: 1145, 1160, 1180, 1240, 1705, 1720, 1735. – NMR.: 1,02 + 1,21 + 2,08/3s, H_3 —CC(6, 2 bzw. butyl); 1,23/t, $J = 7,5$ + 4,08 und 4,16/2 ABX_3 , J nicht exakt bestimmbar, H_5 — C_2O . – MS.: 268 (M^+ ; $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$), 222, 198, 194, 184, 179, 151, 125, 115, 87.

2-Carbäthoxy-trans-2,6-dimethyl-6(3-oxo-butyl)-cyclohexanon (**17b**). – IR.: 1160, 1240, 1705, 1720, 1735. – NMR.: 0,97 + 1,22 + 2,05/3s, H_3 —CC(6, 2 bzw. butyl); 1,24/t, $J = 7$ + 3,97 und 4,17/2 ABX_3 , $J = 7$ und 10,5, H_5 — C_2O . – MS.: deckungsgleich mit MS. von **17a**.

cis-8,10-(**18a**) und trans-8,10-Dimethyl-8-carbäthoxy- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**18b**). Eine Lösung von 20,8 g **17a, b** und 44,5 g Pyrrolidin in 150 ml Benzol wurde über Nacht im Wasscrabscheider unter Argon gekocht, dann im Vakuum eingedampft, erneut in 150 ml Benzol aufgenommen und die Lösung nach Zugabe von 9,5 g AcONa, 20 ml AcOH und 20 ml H₂O 4 Std. zum Sieden erhitzt. Nach der Aufarbeitung mit 2N Salzsäure/2N Na₂CO₃/H₂O wurde das Rohprodukt durch Chromatographie an Kieselgel (Äther/Hexan 2:1) in die folgenden Fraktionen aufgetrennt (Gesamtausbeute 40%):

1. 2,08 **18b**. – UV. (Isooctan): 232 (10900), 340 (ca. 34). – IR.: 1155, 1245, 1607, 1675, 1730. – NMR.: 1,10 + 1,32/2s, H₃–CC(10 bzw. 8); 1,21/t, $J = 7 + 4,08/ABX_3$, $J = 7$, H₅–C₂O; 5,91/s, H–C(1). – MS.: 250 (M^+ ; C₁₅H₂₂O₃), 235, 222, 204, 194, 177, 163, 149, 136, 122, 107, 105, 93, 91.

2. 2,10 g Gemisch **18a, b**.

3. 3,58 g **18a**. – IR. und MS. wie **18b**. – NMR.: 1,26/t + 4,16/q, $J = 7$, H₅–C₂O; 1,32 + 1,41/2s, H₃–CC(8 und 10); 5,50/s, H–C(1).

cis-8,10- (**19a**) und trans-8,10-Dimethyl-8-formyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**19b**). 60 ml einer Lösung von 20% (*i*-Bu)₂AlH in Hexan wurden bei 0° unter Argon und Röhren zu 3,59 g **18a** in 350 ml abs. Äther getropft, das überschüssige Reduktionsmittel nach kurzem Weiterröhren mit 60 ml Aceton zerstört und das Gemisch auf eine eisgekühlte, eine kleine Menge AcOH enthaltende NH₄Cl-Lösung gegossen. Die Aufarbeitung mit CH₂Cl₂/2N Na₂CO₃/H₂O ergab 3,65 g rohes cis-8,10-Dimethyl-8-hydroxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-ol, das in wenig CH₂Cl₂ gelöst unter Röhren bei RT. einem Gemisch von 400 ml CH₂Cl₂ (über neutrales Al₂O₃, Akt. I, filtriert), 25 ml Pyridin und 15 g CrO₃ zugefügt wurde. Nach 30 Min. wurde das überschüssige Pyridinchromat durch Zugabe von 1 l Äther ausgefällt und über Celit abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das restliche Pyridin wurde durch azeotrope Destillation mit Toluol entfernt. Die Filtration des Rückstandes in CH₂Cl₂ durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) lieferte 2,35 g **19a** (Ausbeute 78%). – UV. (Isooctan): 228 (21 000). – IR.: 1600, 1680 (breit), 1730 (scharf), 2700. – NMR.: 1,10 + 1,15/2s, H₃–CC(8 und 10); 5,90/s, H–C(1); 9,17/s, H–CC(8). – MS.: 206 (M^+ ; C₁₃H₁₈O₂), 178, 177, 163, 159, 149, 135, 121, 107, 105, 91.

Das Diastereomere **19b** wurde auf analoge Weise aus **18b** hergestellt. – IR. und MS. wie **19a**. – NMR. (CCl₄): 1,33 + 1,38/2s, H₃–CC(8 und 10); 5,38/s, H–C(1); 9,34/d, $J = 2$, H–CC(8). Die Kopplung des Aldehydprotons erfolgt mit einem Ring-Methylenproton (vermutlich dem zur Formylgruppe *trans*-ständigen C(7)-Proton) laut Doppelresonanz-Entkopplungsexperiment (in CCl₄ + C₆D₆): 8,91/s bei Einstrahlung bei 1,26/bm.

cis-8,10- (**20a**) und trans-8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on (**20b**). Die Acetalisierung von **19a** (1 g in 20 ml MeOH und 100 μ l konz. bei RT.) wurde dünnschichtchromatographisch (Benzol/Äthylacetat 4:1) überwacht und nach 6 Std. durch Aufarbeitung mit CH₂Cl₂/2N Na₂CO₃/H₂O abgebrochen. Die Chromatographie an Kieselgel Äther/Hexan 2:1 ergab 618 mg **20a** (Ausbeute 50%). – UV. (Hexan): 230 (12600), 334 (37). – IR.: 1080, 1110, 1595, 1665. – NMR.: 1,18 + 1,32/2s, H₃–CC(8 und 10); 3,47 + 3,54/2s, zwei H₃–CO; 4,18/s, H–CC(8); 5,97/s, H–C(1). – MS.: 252 (M^+ ; C₁₅H₂₄O₃), 221, 220, 205, 192, 177, 91, 75.

Die Herstellung von **20b** erfolgte auf gleiche Weise aus **19b**. – UV. (Isooctan): 232 (8500), ca. 300–390 (nicht abgetrennte $n \rightarrow \pi^*$ -Bande). – IR.: 1080, 1105, 1600, 1670. – NMR.: 1,09 + 1,29/2s, H₃–CC(8 und 10); 3,41 + 3,52/2s, zwei H₃–CO; 4,33/s, H–CC(8); 5,98/s, H–C(1). – MS. wie bei **20a**.

cis-8,10-Dimethyl-8-di(trideuteriomethoxy)methyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-on [**20(-d₆)a**]. Die Acetalisierung von **19a** zu **20(-d₆)a** wurde nach der Vorschrift für **11** \rightarrow **12-d₆** ausgeführt. Zur Reinigung wurde an Kieselgel (Äther/Hexan 2:1) chromatographiert. – NMR.: wie von **20a**, aber ohne Methoxysignale. – MS.: 258 (M^+ ; C₁₅H₁₈D₆O₃), 81.

cis-8,10-Dimethyl-8-formyl- $\Delta^{1,9}$;3-hexal-2-on (**21**). Eine Lösung von 1,8 g **19a** und 2,9 g 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzochinon in 50 ml abs. Dioxan wurde 21 Std. zum Sieden erhitzt, die abgekühlte Lösung wurde ausgefallenen Hydrochinon abfiltriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in Benzol durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) filtriert und darauf an Kieselgel mit Äther/Hexan 2:1 chromatographiert: 350 mg **21** (Ausbeute 20%). Das Präparat war bei tiefer Temp. kristallin, schmolz aber unter RT. – IR.: 1600, 1634, 1675, 1738, 2715. – NMR.: 1,37 + 1,40/2s, H₃–CC(8 und 10); 5,63/d, $J_{1,3} = 2$, H–C(1); 5,97/d \times d, $J_{1,3} = 2$, $J_{3,4} = 9,5$, H–C(3); 6,55/d, $J_{3,4} = 9,5$, H–C(4); 9,20/s, H–CC(8). – MS.: 204 (M^+ ; C₁₃H₁₆O₂), 176, 175, 161, 147.

cis-8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9,13}$ -hexal-2-on (**22**). Die Acetalisierung von 280 mg **21** mit HCl/MeOH (vgl. **5** \rightarrow **6**) lieferte nach der Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Äthylacetat 4:1 220 mg **22** (Ausbeute 56%). – UV. (Isooctan): 240 (12500). – IR.: 1660, 1625, 1595, 1105, 1075. – NMR.: 1,21 + 1,32/2s, H₃-CC(8 und 10); 3,45 + 3,47/2s, H₃-CO; 4,06/s, H-CC(8); 5,98/d \times d, J_{1,3} = 2, J_{3,4} = 9,5, H-C(3); 6,04/d, J_{1,3} = 2, H-C(1); 6,48/d, J_{3,4} = 9,5, H-C(4). – MS.: 219 [M⁺(C₁₅H₂₂O₃)–MeO⁺], 218, 175, 75.

Herstellung des Hexahydrophenanthron-10a-formyl-acetats 26 (Schema 3). – 10a-Hydroxymethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydrophenanthron-3- ξ -ol (**24**). 3,0 g 10a-Carbomethoxy-1,2,3,9,10,10a-hexahydrophenanthron-3-on (**23**) [35] wurden mit (*i*-Bu)₂AlH nach der Vorschrift für **18a** \rightarrow **19a** reduziert, wobei 2,6 g rohes **24** (Ausbeute ca. 95%) resultierten, das direkt weiter verarbeitet wurde. Smp. 175–176°. – IR. (CHCl₃): ca. 3400 (breit), 3590. – NMR. (Aceton-d₆/D₂O): 3,36 + 3,50/AB, J = 12, H₂-CC(10a); ca. 4,3/b, H-C(3); 6,19/d, J_{3,4} = 1,5, H-C(4); ca. 7,1 (3H) + ca. 7,5 (1H)/2m, arom. H. – MS.: 230 (M⁺; C₁₆H₁₈O₂), 212, 191, 184, 182, 181.

10a-Formyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydrophenanthron-3-on (**25**). 1,8 g **24** wurden in wenig Aceton gelöst und mit Pyridinchromat (vgl. **10** \rightarrow **11**) zu 836 mg **25** oxydiert (Ausbeute 47%). – IR.: 1490, 1594, 1612, 1677, 1736, mehrere Banden um 2700. – NMR. (CDCl₃): 6,81/s, H-C(4); ca. 7,1–7,6 (3H) + ca. 7,7–8,0 (1H)/2m, arom. H; 9,68/s, H-CC(10a). – MS.: 226 (M⁺; C₁₆H₁₄O₂), 198, 197, 196.

10a-Dimethoxymethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydrophenanthron-3-on (**26**). Die Acetalisierung von 836 mg **25** nach der Vorschrift für **7** \rightarrow **8** lieferte nach der Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) 335 mg **26** (Ausbeute 33%). Smp.: 127–129° (krist. aus Aceton/Hexan). – UV. (Hexan): 278 (20230). – IR. (CHCl₃): 1075, 1096, 1115, 1592, 1610, 1650. – NMR. (CDCl₃): 3,30 + 3,49/2s, zwei H₃-CO; 4,35/s, H-CC(10a); 6,67/s, H-C(4); ca. 7,2–7,6 (3H) + ca. 7,7–8,0 (1H)/2m, arom. H. – MS.: 272 (C₁₇H₂₀O₃), 241, 212, 199, 167, 141.

UV.-Bestrahlungen. – *Versuchsanordnungen.* Lichtquellen für 254 nm: Hg-Niederdruckbrenner (Quarzlampen GmbH., Hanau) in wassergekühltem Quarztauchrohr für präparative Versuche; Hg-Niederdruck-Ringbrenner (Minerallight PCQX1, Ultraviolet Products Inc.) mit, bei ausreichendem Volumen magnetisch gerührten, Probelösungen in zentral angeordneten Quarzröhrchen. Wellenlängenbereich > 313 nm und > 340 nm: 250W-Hg-Hochdruckbrenner (Philips) in einem wassergekühlten Pyrextauchrohr, das mit einem zusätzlichen äusseren Mantel von ca. 1 cm Schichtdicke zur Aufnahme einer der folgenden Filterlösungen diente: für > 313 nm, wässrige 0,05proz. KH-Phthalatlösung [opt. Dichte: 1,5 (295 nm), 0,6 (300), 0,05 (310)]; für > 340 nm, 750 g NaBr + 7 g Pb(NO₃)₂ pro l H₂O [opt. Dichte: 1,5 (340 nm), 0,6 (345), 0,03 (360)]. Die Lösungen wurden nicht entlüftet, da Vorversuche mit entgasteten Proben keine merkliche Änderung der photochemischen Resultate zeigten.

4-Dimethoxymethyl-4-methyl-cyclohex-2-enon (**6**). 0,0815 m **6** in Isooctan oder MeOH + 254 nm (analytische Versuche) ergab Gemische von **27** und **28** (Mengenverhältnisse siehe in der Tabelle). Die Gesamtausbeuten betragen jeweils ca. 30%, doch ist dabei zu beachten, dass speziell **6** und **27** im GC. leicht zersetzlich sind. 2-Dimethoxymethyl-4-methyl-cyclohex-3-enon (**27**). – IR. (CCl₄): 1079, 1118, 1620, 1720. – NMR. (CCl₄): 1,80/s mit Feinkopplung, H₃-CC(4); 2,37/bs, H₂-C(5 und 6); ca. 2,9/d \times d, J_{2,3} \approx J_{2, H-CC(2)} = 4,5, H-C(2); 3,30 + 3,33/2s, H₃-C(O); 4,43/d, J_{2, H-CC(2)} = 4,5, H-CC(2); 5,46/bd, J_{2,3} = 4,5, H-C(3); Doppelresonanz durch Einstrahlung bei 2,9 entkoppelte die Signale bei 4,43 (\rightarrow s) und 5,46 (\rightarrow bs). – MS.: 152 [M⁺ (C₁₀H₁₆O₃–CH₃OH)], 75. 1- ξ -Methoxy-8-methyl-9- ξ -hydrindan-5-on (**28**). – NMR. (CCl₄): 1,25/s, H₃-CC(8); 1,5–2,7/m, H₂-C(4, 6 und 7); 3,35/s, H₃-CO; 3,88 + 4,19/ABM, J_{3,3} = 18,5, J_{A,9} = 7, J_{B,9} = 8, H₂-C(3); 5,46/s, H-C(1); Doppelresonanz durch Einstrahlung bei 2,5 [H-C(9)] entkoppelte die Signale bei 3,88 und 4,19 (\rightarrow AB).

3,4-Dimethyl-4-dimethoxymethyl-cyclohex-2-enon (**8**). a) 200 mg **8** in 40 ml Hexan lieferten mit 254 nm nach vollständigem Umsatz (GC.: Apiczon L) nebst kleinen Mengen an **32** und **33** (siehe Bestrahlung von **9**) ca. 4% **29** (siehe b), ca. 6% **30** und 45% eines Gemisches von zwei Stereoisomeren von **31**, das im GC. an QF-1 aufgetrennt werden konnte. 2-Dimethoxymethyl-3,4-dimethyl-cyclohex-3-enon (**30**). – IR. (CCl₄): 1080, 1108, 1723. – NMR. (CCl₄): 1,67/s, H₃-CC(3 und 4); 2,0–2,6/m, H₂-C(5 und 6); 2,78/bd, J_{2, H-CC(2)} = 5,2, H-C(2); 3,52 + 3,26/2s, H₃-CO; 4,45/d, J_{2, H-CC(2)} = 5,2, H-CC(2); Doppelresonanz durch Einstrahlung bei 2,78 entkoppelte das Signal

bei 4,45 (\rightarrow s). – MS.: 198 (M^+ , $C_{11}H_{18}O_3$), 167, 138, 125, 123, 75. *1\xi-Methoxy-8,9\xi-dimethyl-2-oxa-hydrindan-5-one* **31**. – (f): IR. (CCl_4): 1030, 1038, 1098, 1722. – NMR. (CCl_4): 1,08/s, $H_3-CC(8$ und 9); 1,6–2,6/m, $H_2-C(4, 6$ und 7); 3,35/s, H_3-CO ; 3,65/b/s, $H_2-C(3)$; 4,56/s, $H-C(1)$. – (2): IR. (CCl_4): 1030, 1100, 1720. – NMR. (CCl_4): 0,96 + 1,05/2s, $H_3-CC(8$ und 9); 1,2–3,0/m, $H_2-C(4, 6$ und 7); 3,36/s, H_3-CO ; 3,61/b/s, $H_2-C(3)$; 4,58/s, $H-C(1)$. – MS. des Gemisches 1 + 2: 198 (M^+ , $C_{11}H_{18}O_3$), 167, 153, 138, 123, 109, 96.

b) 0,05 m **8** in Benzol + 254 nm (semipräparativer Versuch unter Sensibilisierungsbedingungen) ergab praktisch ausschliesslich *3-Methylen-4-dimethoxymethyl-4-methyl-cyclohexanon* (**29**). – NMR. (CCl_4): 1,13/s, $H_3-CC(4)$; 1,6–2,6/m, $H_2-C(5$ und 6); 2,90 + 3,21/*AB* mit Feinkopplung, $J_{gem} = 8$, $H_2-C(2)$; 3,45 + 3,48/2s, zwei H_3-CO ; 4,07/s, $H-CC(4)$; 4,82/s mit Feinkopplung, $H_2-CC(3)$. Das Produkt isomerisierte sich bei der Isolierung im GC. (Apiezon L) teilweise und beim Stehen in CCl_4 bei RT. innert Tagen vollständig zu **8**.

c) 0,1 m **8** in Hexan + ≥ 313 nm (analytischer Versuch) lieferte praktisch ausschliesslich **29** [keine Bildung von **30–33** nach GC. (Apiezon L)].

Bestrahlung von *3,4-Dimethyl-4-\u00e4thylendioxy-methyl-cyclohex-2-enon* (**9**) (Schema 4). 100 mg **9** in 10 ml 2-Methyltetrahydrofuran lieferten mit 254 nm nach präp. GC. (SE-30) 20 mg eines Gemisches von **32** + **33** sowie 17 mg **34**. *3,4-Dimethyl-cyclohex-2-enon* (**32**). – UV. (EtOH): 235 (11100), 309 (35). – IR. ($CHCl_3$): 1634, 1667. – NMR. (CCl_4): 1,22/d, $J = 7$, $H_3-CC(4)$; 1,96/s, $H_3-CC(3)$; 5,69/b/s, $H-C(2)$. – MS.: 124 (M^+), 96, 95, 82, 81, 68, 67.

$C_8H_{12}O$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,20 H 9,38%

3,4-Dimethyl-cyclohex-3-enon (**33**). – UV. (EtOH): 279 (63). – IR. (CCl_4): 1725. – NMR. (CCl_4): 1,71/s mit Feinkopplungen, $H_3-CC(3$ und 4); 2,40/s, $H_2-C(5$ und 6); 2,70/s mit Feinkopplung, $H_2-C(2)$. – MS.: 124 (M^+), 82, 81, 67.

$C_8H_{12}O$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,40 H 9,85%

2-\u00c4thylendioxy-methyl-3,4-dimethyl-cyclohex-3-enon (**34**). – IR. (CCl_4): 1110, 1125, 1140, 1720. – NMR. (CCl_4): 1,76/2s, $H_3-CC(3$ und 4); 1,9–2,7/m, $H_2-C(5$ und 6); 2,81/b/d, $J = 3,5$, $H-C(2)$; 3,7–4,1/m, $(H_2-C)_2O_2$; 5,04/d, $J = 3,5$, $H-CC(2)$. – MS.: 196 (M^+ ; $C_{11}H_{16}O_3$), 152, 137, 124, 109, 73.

Bestrahlung des Gemisches **8** + **9-d₆** (Schema 5). Eine L\u00f6sung von je 0,1 m **8** und **9-d₆** in 2-Methyltetrahydrofuran wurde mit 254 nm bestrahlt. Die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umlagerungsprodukte wurden durch GC. (Apiezon L) isoliert und massenspektroskopisch untersucht: ausschliesslich **30** und **34-d₆** (kein **30-d₆** und **34**).

Bestrahlung der *10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{1,9}$ -octal-2-one* **12**, **12-d₅** und **12-d₆** (Schema 6)¹⁷⁾. – a) 0,067 m **12** in Benzol + > 340 nm lieferte praktisch quantitativ *10-Dimethoxymethyl- $\Delta^{8,9}$ -octal-2-on* (**35**). [GC.-Analyse in Kapillarkolonne (QF-1); Isolierung an SE-30]. – NMR. (CCl_4): 3,50 + 3,53/2s, H_3-CO ; 4,35/s, $H-CC(10)$; ca. 5,55/b, $H-C(8)$. Die Verbindung isomerisierte sich bei der Behandlung mit methanolischer K_2CO_3 -L\u00f6sung bei RT. oder beim Stehen in CCl_4 w\u00e4hrend einer Woche bei RT. vollständig zu **12**. Das gleiche Resultat wurde auch bei der > 340 nm-Bestrahlung in Isooctan und CH_3CN erzielt.

b) Versuche mit 0,067 m **12** in MeOH, *t*-BuOH und *t*-BuOH + Acetophenon (Triplettsensibilisierung) ergaben mit > 340 nm stets dasselbe komplexe Gemisch (kleine Ums\u00e4tze bei sehr langen Bestrahlungszeiten), in welchem durch GC.-Ko-Injektion *1-Dimethoxymethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]decan-3-on* (**36**) als einziges bekanntes Produkt nachweisbar war [alle GC. an Kapillarkolonne (QF-1)].

c) 0,067 m **12** in MeOH wurde solange mit 254 nm bestrahlt, bis sich die Verbindung **39** eben zu bilden begann (ca. 10% Umsatz). Durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/\u00c4thylacetat 4:1 konnte *1-Dimethoxymethyl- $\Delta^{9,10}$ -octal-2-on* (**37**) isoliert werden. – IR. (CCl_4): 1058, 1037, 1080, 1103, 1110, 1720, 2830. – NMR. (CCl_4): 2,88/b/d, $J = 5$, $H-C(1)$; 3,38/s, zwei H_3-CO ; 4,58/d, $J = 5$, $H-CC(1)$; Doppelresonanz durch Einstrahlung bei 2,88 entkoppelte das Signal bei 4,58 (\rightarrow s).

d) 300 mg **12** in 200 ml MeOH wurden unter Argon mit 254 nm bis zum vollst\u00e4ndigen Umsatz bestrahlt und durch Chromatographie des Rohprodukts an Kieselgel mit Benzol/\u00c4thylacetat 89 mg (Ausbeute 30%) *exo-10-Dimethoxymethyl-tricyclo[4.3.1.0]decan-7-on* (**39**)¹⁸⁾ isoliert. – IR.

¹⁸⁾ Die *exo*- und *endo*-Bezeichnungen beziehen sich auf die Anordnung des Wasserstoffatoms bzw. des Substituenten zum gr\u00f6sseren Ring des \u00fcberbr\u00fcckten Systems.

(CCl₄): 1060, 1120, 1140, 1723. – NMR. (C₆D₆): 1,55 + 4,31/AX, *J* = 7, H–C(10) bzw. H–CC(10); 3,15 + 3,20/2s, H₃–CO; Doppelresonanz durch Einstrahlung bei 4,31 entkoppelte das Signal bei 1,55 (→ s). – MS.: 224 (*M*⁺; C₁₃H₂₀O₃), 193, 151, 91, 75.

c) 5,0 g **12** wurden in einem Zweiphasensystem bestehend aus 200 ml Hexan und 10 ml wässriger, 20% Natriumthionit enthaltender 5proz. NaOH-Lösung mit 254 nm unter starkem Rühren bis zum vollständigen Umsatz bestrahlt (**35** wurde dabei kontinuierlich zu **12** zurückisomerisiert, während **39** unter diesen Reaktionsbedingungen zunehmend zersetzt wurde). Die organische Phase wurde mit H₂O neutralgewaschen und das Photoprodukt mit Benzol/Äthylacetat 4:1 an Kieselgel chromatographiert. Man erhielt 2,0 g (Ausbeute 40%) *13ξ-Methoxy-12-oxa-tricyclo[4.4.3.0]tridecan-3-on* (**38**). – IR. (CCl₄): 1031, 1048, 1092, 1121, 1717. – NMR. (CCl₄): 3,36/s, H₃–CO; 3,54 + 3,88/AB, *J* = 9, H₂–C(11); 4,56/s, H–C(13). – NMR. (C₆D₆): *ca.* 2,55–2,9/*m*, H–C(*exo*-2 und *exo*-4)¹⁸. – MS.: 224 (*M*⁺; C₁₃H₂₀O₃), 193, 164, 149, 122, 79.

Die basisch katalysierte Deuterierung von **38** (vgl. **9** → **9-d₆**) lieferte ein maximal vierfach deuteriertes Produkt. MS. (gemessen an *m/e* = 164): 5% d₁, 16% d₂, 39% d₃, 40% d₄.

f) 0,033 M **12-d₅** in Isooctan und in *t*-BuOH + 254 nm und GC.-Isolierung (SE-30) ergab in beiden Fällen *13ξ-Methoxy-endo-2,4,4,10,10-pentadeuterio-12-oxa-tricyclo[4.4.3.0]tridecan-3-on* (**38-d₅**)¹⁸ und *exo-10-Dimethoxymethyl-5,5,8,8,10-pentadeuterio-tricyclo[4.3.1.0]decan-7-on* (**39-d₅**)¹⁸ [IR. (CCl₄): 1720, 2100–2240 (diverse Banden). – NMR. (C₆D₆): 3,15 + 3,20/2s, H₃–CO; 4,31/s, H–CC(10). – MS.: 229 (*M*⁺; C₁₃H₁₃D₅O₃), 198, 154, 75] von jeweils unverändertem Deuterierungsgrad (MS.: 2% d₃, 26% d₄, 72% d₅).

g) 0,033 M **12-d₆** in Isooctan und in *t*-BuOH + 254 nm: Isolierung von *13ξ-Trideuteriomethoxy-exo-2,11,11-trideuterio-12-oxa-tricyclo[4.4.3.0]tridecan-3-on* (**38-d₆**)¹⁸ mittels GC. (SE-30) aus Isooctan und mittels Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) im *t*-BuOH-Versuch. – NMR. von beiden Proben identisch (C₆D₆): keine Signale der Methoxyl- sowie C(*endo*-4)- und C(11)-Methylenprotonen; 2,71/ABMX, *f*_{exo,endo} = 14, *J*_{exo,4} = 8 und 10, H–C(*exo*-4)¹⁸.

h) 0,0165 M **12** + 0,0165 M **12-d₆** in Isooctan + 254 nm: nach einem Umsatz von *ca.* 10% wurde das Gemisch **38** + **38-d₆** durch GC. (SE-30) aufgetrennt. Nach MS. lag eine Zusammensetzung von **38/38-d₆** = 2,7 (*H/D*-Isotopeneffekt) vor.

Triplettsensibilisierte Bestrahlung von 1-Dimethoxymethyl-Δ^{9,10}-octal-2-on (**37**) (Schema 6)¹⁷. 0,05 M **37** in Aceton + 254 nm ergab **39** als einziges Produkt (analytischer Versuch; Produktnachweis mit GC. und DC.).

Bestrahlung von 10-Dimethoxymethyl-Δ^{1,9;7}-hexal-2-on (**14**) (Schema 8)¹⁷. 0,067 M **14** in Isooctan + 254 nm lieferte nebst amorphem, schwerlöslichem Material *ca.* 25% *13ξ-Methoxy-12-oxa-tricyclo[4.4.3.0]tridecan-9-en-3-on* (**42**), das mittels GC. (QF-1) gesammelt wurde. – IR. (CCl₄): 1021, 1037, 1087, 1112, 1717, 3027. – NMR. (CCl₄): 3,38/s, H₃–CO; 3,68 + 3,73/AB, *J* = 8,2, H₃–C(13); 4,58/s, H–C(11); 5,43 (*J*_{8,10} = 2, *J*_{9,10} = 10) + 5,71 (*J*_{8,9} = 3,5, *J*_{9,10} = 10)/AXY, H–C(10 bzw. 9). – MS.: 222 (*M*⁺; C₁₃H₁₈O₃), 192, 162, 118, 91.

Bestrahlung der 8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl-Δ^{1,9}-octal-2-one **20a**, **20(-d₆)a** und **20b** (Schema 7)¹⁷. a) Die Verbindungen **20a** und **20b** blieben in Isooctan (0,08 M) mit > 340 nm unverändert. Eine Lösung von 0,08 M **20a** + 0,24 M 1,3-Cyclohexadien in Isooctan lieferte mit > 340 nm Dien-Dimere [6], die durch GC. (SE-30) isoliert wurden. – MS.: 160 (*M*⁺; C₁₂H₁₆), 106, 91, 80, 79.

b) 0,06 M **20a** in Isooctan + 254 nm ergab nach vollständigem Umsatz und Chromatographie an Kieselgel mit Äther/Hexan 2:1 **40a** und **41a** im Verhältnis *ca.* 3:2 und einer Gesamtausbeute von 77% [nach GC. (SE-30) enthält die bestrahlte Lösung keine weiteren Produkte]. *cis*-8,10-Dimethyl-*cis*-8,9-(1′β-methoxy-2′-oxapropano)-*decal*-2-on (**40a**); Smp. 126–127° (krist. aus Äther/Hexan). – IR. (CHCl₃): 981, 993, 1046, 1095, 1698, 1700. – NMR. (CDCl₃): 1,05 + 1,26/2s, H₃–CC(8 und 10); 2,50 (*J* = 3, 17) + 3,02 (*J* = 1, 17)/2*d* × *d*, H₂–C(1)¹⁹; 3,31/s, H₃–CO; 3,56 (*J* = 1, 9) + 4,15 (*J* = 3, 9)/2*d* × *d*, H₂–C(3′)¹⁹; 4,28/s, H–C(1′). – MS.: 252 (*M*⁺; C₁₅H₂₄O₃), 251, 221, 192, 177, 136. *cis*-8,10-Dimethyl-*cis*-8,9-(1′α-methoxy-2′-oxapropano)-*decal*-2-on (**41a**); Smp. 162–163° (krist. aus Äther/Hexan). – IR. (CHCl₃): 1002, 1043, 1110, 1700. – NMR. (CDCl₃): 1,04 + 1,26/2s, H₃–CC(8 und 10); 3,39 (*J* = 1,2, 8,5) + 4,24 (*J* = 3, 8,5)/2*d* × *d*, H₂–C(3′); 3,44/s, H₃–CO; 4,64/s, H–C(1′). – MS.: 252 (*M*⁺; C₁₅H₂₄O₃), 251, 221, 192, 177, 136.

¹⁹) Zur Zuordnung dieser Signale siehe theoret. Teil.

c) 0,06 M **20(-d₆) a** in Isooctan und in *t*-BuOH + 254 nm: *cis*-8,10-Dimethyl-*cis*-8,9-(1'β-tri-deuteriomethoxy-2'-oxa-propano)-1α,3',3'-trideuterio-decal-2-on [**40(-d₆) a**] wurde durch Chromatographie in Äther/Hexan 2:1 isoliert. – NMR. von beiden Proben identisch (CDCl₃): 1,05 + 1,26/2s, H₃-CC(8 und 10); 2,48/d, *J* = 1, H-C(1β); keine Signale der Methoxyl- sowie C(1α)- und C(3')-Methylenprotonen.

d) 0,06 M **20 a** + 0,06 M **20(-d₆) a** in Isooctan + 254 nm: nach einem Umsatz von 10% wurde das Gemisch **40/41a** + **40/41(-d₆) a** durch GC. (SE-30) aufgetrennt. Mittels MS. wurde ein *H/D*-Isotopeneffekt von 1,7 bestimmt.

e) *Quantenausbeutebestimmung* (vgl. Fig. 2). Lösungen von 1,7 · 10⁻⁴ M und 4 · 10⁻² M **20 a** wurden in einem elektronisch integrierenden Aktinometer [36] bei 238, 245, 254, 265, 313 und 366 nm bestrahlt. Die absorbierte Quantenzahl wurde für jede Wellenlänge bei ca. 5, 10 und 15% Umsatz (für 238–254 nm) gemessen und gemittelt (keine signifikante, umsatzabhängige Abweichungen). Der Umsatz wurde anhand der Intensitätsabnahme des UV.-Maximums von **20 a** bei 230 nm bestimmt. $\Phi^{238-254} = 0,016 \pm 0,001$ für beide Lösungen; $\Phi^{265-366} < 0,001$ (keine messbare *ε*-Reduktion).

f) *Φ-Konzentrationsabhängigkeit* (vgl. Fig. 1). Isooctan-Lösungen von **20 a** (Konzentrationen: siehe Fig.) wurden bei 245 nm im Aktinometer [36] bis zu maximal 10% Umsatz bestrahlt. Φ (**20 a**) wurde anhand der Intensitätsabnahme des UV.-Maximums bei 230 nm und Φ (**40 a** + **41a**) durch GC.-Analyse (SE-30; elektronische Integration mit automatischer Nulllinien-Korrektur) bestimmt.

g) 0,06 M **20 b** in Isooctan + 254 nm ergab nach annähernd vollständigem Umsatz und Chromatographie an Kieselgel mit Äther/Hexan 2:1 praktisch quantitativ ein ca. 3:1-Gemisch der *trans*-8,10-Dimethyl-*cis*-8,9-(1'β- und 8,9-(1'α-methoxy-2'-oxa-propano)-decal-2-one **40 b** bzw. **41 b**, das nicht aufgetrennt werden konnte. – IR. (CCl₄): 1047, 1090, 1104, 1722. – NMR. (CCl₄): 0,92 + 1,02/2s, H₃-CC(8 und 10); 3,25 sowie 3,26/2s, H₃-CO; 4,07 sowie 4,17/2s, H-C(1'). – MS. von **40/41 b** deckungsgleich mit MS. von **40 a** und **41a**.

Bestrahlung von cis-8,10-Dimethyl-8-dimethoxymethyl-Δ^{1,9}; 3-hexal-2-on (22) (Schema 8)¹⁷. 0,0815 M **22** in Isooctan + 254 und > 340 nm führte in jedem Fall zu einem Gemisch von **43** + **44**, wobei mit zunehmendem Umsatz der Anteil des zuerst überwiegenden Isomeren **43** zugunsten von **44** zurückging. Die Produkte konnten durch Chromatographie an Kieselgel mit Äther/Hexan 2:1 aufzutrennen werden. *trans*-1,7-Dimethyl-7-dimethoxymethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]dec-4-en-3-on (**43**). – IR. (CCl₄): 1076, 1103, 1698. – NMR. (CDCl₃): 0,94 + 1,16/2s, H₃-CC(1 und 7); 3,52 + 3,58/2s, zwei H₃-CO; 4,10/s, H-CC(7); 5,88/d × d, *J*_{2,4} = 2, *J*_{4,5} = 6, H-C(4); 7,51/d × d, *J*_{2,5} = 1,2, *J*_{4,5} = 6, H-C(5). – MS.: 218 [M⁺(C₁₅H₂₂O₃)-CH₃OH], 175, 158, 75. 1-Dimethoxymethyl-5(oder 8)-hydroxy-1,8 (oder 1,5)-dimethyl-tetralin (**44**). – IR. (CCl₄): 1080, 1100, 1270, 1480, 1540, 1585, 3400 (breit), 3620. – NMR. (CCl₄): 1,20/s, H₃-CC(1); 2,04/s, H₃-C (arom.); 2,56/m, H₂-C(4); 3,25 + 3,32/2s, zwei H₃-CO; 4,16/s, H-CC(1); 6,41 + 7,04/AX, *J* = 8,5, H-C(6 und 7).

Bestrahlung von 10a-Dimethoxymethyl-1,2,3,9,10,10a-hexahydrophenanthr-3-on (26) (Schema 8). 0,055 M Lösungen von **26** in MeOH (+ 254 nm und > 340 nm) und Benzol (+ > 340 nm) wiesen auch nach längerer Bestrahlungsdauer keine Veränderung auf (DS.- und IR.-Kontrolle).

Synthese des Photoproduktes 36 (Schema 9)¹⁷. – 10-Acetoxyethyl-Δ^{1,9}-octal-2-on (**47**). 4 g 2-Äthylendioxy-10-hydroxymethyl-Δ⁸-octalin (**46**) [33] wurden über Nacht bei RT. in 20 ml Ac₂O und 20 ml Pyridin acetyliert. Das Photoprodukt (2-Äthylendioxy-10-acetoxyethyl-Δ⁸-octalin) wurde 2 Std. in 50 ml Aceton und 2 ml 5 N Salzsäure bei RT. gehalten. Der Aufarbeitung mit CH₂Cl₂/H₂O schloss sich eine Destillation bei 120° (Badtemp.)/0,1 Torr an: 3,8 g **47** (Ausbeute 77%). – IR.: 1225, 1625, 1680, 1745. – NMR.: 2,03/s, H₃-CCO; 4,15 + 4,36/AB, *J* = 11,5, H₂-CC(10); 5,77/bs, H-C(1). – MS.: 222 (M⁺; C₁₃H₁₈O₃), 180, 162, 750.

10-Acetoxyethyl-Δ^{1,9}; 3-hexal-2-on (**49**). 3,8 g **47** wurden über Nacht mit 4,5 g 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon in 50 ml sied. Dioxan dehydriert. Nach dem Abkühlen wurde das ausgefallene Hydrochinon abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand in CH₂Cl₂ durch neutrales Al₂O₃ (Akt. III) filtriert. Die Destillation bei 120° (Badtemp.)/0,1 Torr lieferte 2,0 g **49** (Ausbeute 53%). – IR.: 1040, 1230, 1610, 1640, 1670, 1745. – NMR.: 1,93/s, H₃-CCO; 4,26 + 4,42/AB, *J* = 11, H₂-CC(10); 6,08/s, H-C(1); 6,18 + 6,75/AX, *J* = 10,5, H-C(3 bzw. 4). – MS.: 220 (M⁺; C₁₃H₁₆O₃), 190, 162, 148, 134, 70.

1-Acetoxyethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]dec-4-en-3-on (50). 2,0 g **49** wurden in 150 ml *t*-BuOH unter Argon solange mit 254 nm bestrahlt, bis im DC. nebst dem Hauptprodukt (**50**) erste Sekundärprodukte auftraten (ca. 75% Umsatz). Die Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylester 4:1) ergab 870 mg **50** (Ausbeute 54%). – IR.: 1030, 1230, 1570, 1705, 1745. – NMR.: 1,87/b/s, H–C(2); 2,02/s, H₃–CCO; 4,15/s, H₂–CC(1); 5,88 + 7,22/AX mit zusätzlichen Feinaufspaltungen, *J* = 5, H–C(4 bzw. 5). – MS.: 220 (*M*⁺; C₁₃H₁₆O₃), 178, 160, 149, 132, 91.

1-Formyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]dec-4-en-3-on (51). Die Reduktion von **50** mit (*i*-Bu)₂AlH nach der Vorschrift für **2** → **3** lieferte mit 96% Ausbeute *1-Hydroxymethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]dec-4-en-3-on* [IR.: 1040, 1620, 3030, 3300 (breit), 3600. – NMR.: 3,58 + 3,78/AB, *J* = 11, H₂–CC(1); 5,15/*d*, *J* = 7, H–C(3); 5,48/b/s, H–C(4 und 5). – MS.: 162 [*M*⁺(C₁₁H₁₆O₂)–H₂O], 144, 133, 105, 97], das nach der Vorschrift für **10** → **11** mit Pyridinchromat oxydiert und aufgearbeitet wurde. Man erhielt **51** in 40% Ausbeute. – IR.: 1575, 1705, 1720 (Schulter), 2700. – NMR.: 6,00 + 7,20/AX, *J* = 7, H–C(4 und 5); 9,45/s, H–CO. – MS.: 176 (*M*⁺; C₁₁H₁₂O₂), 148, 147, 120, 97.

1-Dimethoxymethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]dec-4-en-3-on (52). Die Acetalisierung von **51** mit HCl/MeOH (siehe **7** → **8**) lieferte **52** im Gemisch mit ca. 20% einer nicht identifizierten Komponente. – IR.: 1080, 1100, 1575, 1705. – NMR.: 1,88/b/s, H–C(2); 3,26/s, zwei H₃–CO; 4,02/s, H–CC(1); 5,84 + 7,20/AX mit zusätzlichen Feinaufspaltungen, *J* = 5, H–C(4 bzw. 5). Das Präparat wurde direkt weiterverarbeitet.

1-Dimethoxymethyl-tricyclo[4.4.0.0^{2,6}]decan-3-on (36). Eine Lösung von 10% LiAlH₄ in 1 ml Pyridin wurde 1 Tag stehengelassen, dann bei RT. 100 mg **52** (bzgl. Reinheit siehe oben) zugegeben und nach 30 Min. aufgearbeitet. Die Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) ergab 23 mg **36** (Ausbeute 22%). – IR.: 1080, 1720. – NMR.: 3,23 + 3,33/2s, zwei H₃–CO; 3,86/s, H–CC(1). – MS.: 192 [*M*⁺(C₁₃H₂₀O₃)–MeOH], 150, 149, 122, 91.

Strukturbeweis des Photoproduktes 38 (Schema 9)¹⁷. – *10-Acetoxydeuteriomethyl-Δ^{1,9}-octal-2-on (48-d₃)*. 5,6 g 2-Äthylendioxy-10-carboäthoxy-Δ⁸-octalin (**45**) [33] wurden mit 2 g LiAlD₄ in 500 ml abs. Äther versetzt und das Gemisch 4 Std. bei RT. gerührt. Darauf wurde soviel H₂O zugegeben, dass ein dickflüssiger Brei entstand, der mit MgSO₄ ausgeflockt und abfiltriert wurde. Das Rohprodukt (*2-Äthylendioxy-10-hydroxydeuteriomethyl-Δ⁸-octalin*. – IR.: ca. 3400 (breit), 3640. – NMR. (CDCl₃): 3,93/s, H₄–C₂O₂; ca. 5,6/b, H–C(8). – MS.: 226 (*M*⁺; C₁₃H₁₈D₂O₃), 194, 99] wurde direkt in 25 ml Pyridin/Ac₂O 1:1 4 Std. auf 90° erhitzt, dann mit CH₂Cl₂/2N Na₂CO₃-Lösung/H₂O aufgearbeitet und verbleibendes Pyridin mit Toluol azeotrop abgedampft. Es resultierten 4,5 g *2-Äthylendioxy-10-acetoxydeuteriomethyl-Δ⁸-octalin* (Ausbeute 85%), von welchem eine Probe gas-chromatographisch gereinigt wurde. – IR.: 1100, 1250, 1740, 2100–2240 (mehrere Banden). – NMR.: 1,98/s, H₃–CCO; 3,83/s, H₄–C₂O₂; ca. 5,4/b, H–C(8). – MS.: 268 (*M*⁺; C₁₅H₂₀D₂O₄), 193, 99. Das restliche Rohprodukt wurde 1 Std. in 50 ml Aceton und 1,5 ml 5N Salzsäure bei RT. gerührt und darauf mit CH₂Cl₂/H₂O zu 3,5 g **48-d₂** (Ausbeute 92%) aufgearbeitet. – IR.: 1250, 1621, 1680, 1746, 2120–2260 (mehrere Banden). – NMR.: 2,00/s, H₃–CCO; 5,73/b/s, H–C(1). – MS.: 224 (*M*⁺; C₁₃H₁₆D₂O₃), 164, 150, 136, 122, 107.

cis-2-Hydroxy-10-acetoxydeuteriomethyl-Δ^{1,9}-octalin (53-d₂). 3,5 g **48-d₂** wurden in MeOH bei 0° mit einer wässrigen Lösung von 1,0 g NaBH₄ versetzt, das Gemisch 2 Std. gerührt und darauf mit CH₂Cl₂/H₂O aufgearbeitet. Man erhielt 3,3 g **53-d₂** (Ausbeute 94%). – IR.: 1030, 1070, 1097, 1250, 1657, 1740, 2100–2250 (diverse Banden), 3460 (breit), 3600. – NMR. (CDCl₃): 2,05/s, H₃–CCO; ca. 4,15/b, H–C(2); 5,60/b/s, H–C(1). – MS.: 226 (*M*⁺; C₁₃H₁₈D₂O₃), 208, 184, 183, 166, 138, 91.

cis-1,2,9,10-2-Hydroxy-10-acetoxydeuteriomethyl-1,9-methanodecalin (54-d₂). 800 mg **53-d₂** wurden bei 0° unter Argon zu 100 ml einer 0,16M ätherischen (CH₂)₂ZnJ₂-Lösung [37] während 1 Std. getropft und das Gemisch 24 Std. bei RT. gerührt. Die Ätherlösung wurde darauf mit ges. NH₄Cl-Lösung gewaschen und eingedampft. Die Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 1:1) lieferte 195 mg einer Fraktion, die **54-d₂** mit einer Spur Ausgangsmaterial (**53-d₂**) enthielt, sowie 205 mg reines **54-d₂** (Ausbeute ca. 48%). – IR.: 1035, 1080, 1255, 1740, 3400 (breit), 3615. – NMR.: ca. 0,1–1,0/jmind. 9 Linien (4. und 5. Linie breit), H₃-cyclopropyl; 2,10/s, H₃–CCO; 4,4/*m*, H–C(2). – MS.: 222 [*M*⁺(C₁₄H₂₀D₂O₃)–H₂O], 180, 165, 162, 147, 135, 121, 105, 91.

cis-10-Acetoxydeuteriomethyl-1,9-methano-decal-2-on (55-d₂). 195 mg **54-d₂** wurden mit Pyridinchromat oxydiert (vgl. **10** → **11**), wobei 160 mg **55-d₂** (Ausbeute 80%) erhalten wurden. –

IR.: 1250, 1690, 1742, 2120, 2240, 3010, 3080. – NMR.: 0,5–1,1/mind. 7 Linien, $H_2-C(1')$; 2,07/s, H_3-CCO . – MS.: 238 (M^+ ; $C_{14}H_{18}D_2O_3$), 196, 178, 163, 135, 121.

cis-10-Hydroxydideuteriomethyl-1,9-methano-decal-2-on (**56-d₂**). 160 mg **55-d₂** wurden in 10 ml MeOH gelöst, mit 5 ml 2N wässriger Na_2CO_3 -Lösung versetzt und nach 2 Std. bei RT. mit CH_2Cl_2/H_2O zu 116 mg **56-d₂** (Ausbeute 88%) aufgearbeitet. – IR.: 1690, 2090, 2200, 3010, 3080, 3450 (breit), 3640.

3,13-Dioxo-12-oxa-tricyclo[4.4.3.0]tridecan (**58**). 470 mg **38** in 100 ml Aceton wurden bei RT. mit 10 ml einer Lösung von 8N CrO_3 in 8N H_2SO_4 -Lösung versetzt und das Gemisch über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung mit $CH_2Cl_2/2N Na_2CO_3$ -Lösung/ H_2O ergab 350 mg **58** (Ausbeute 80%). Ein Analysenpräparat wurde gas-chromatographisch (SE-30) gereinigt. – IR.: 1020, 1030, 1102, 1120, 1725, 1787. – NMR. ($CDCl_3$): 3,93 + 4,17/ AB , $J = 9,2$, $H_2-C(11)$. – MS.: 208 (M^+ ; $C_{12}H_{16}O_3$), 180, 108, 93, 79.

3-Äthylendioxy-13-oxo-12-oxa-tricyclo[4.4.3.0]tridecan (**59**). Ein Gemisch von 320 mg **58**, einer katalyt. Menge *p*-Toluolsulfonsäure, 300 ml $(CH_2OH)_2$ und 50 ml Benzol wurde 3 Std. im Wasserabscheider gekocht und darauf mit Na_2CO_3 -Lösung/ H_2O zu 320 mg **59** (Ausbeute 82%) aufgearbeitet. – IR.: 1013, 1081, 1089, 1110, 1220, 1780. – NMR.: 3,65 + 4,28/ AX , $J = 9$, $H_2-C(11)$; 3,87/s, $H_4-C_2O_2$. – MS.: 252 (M^+ ; $C_{14}H_{20}O_4$), 194, 152, 149, 134, 99, 86.

3-Äthylendioxy-cis-9-hydroxymethyl-10-hydroxydideuteriomethyl-decalin (**60-d₂**). 320 mg **59** wurden 2 Std. bei RT. unter Rühren mit 107 mg $LiAlD_4$ in 50 ml abs. Äther reduziert. Das Gemisch wurde sodann mit soviel H_2O versetzt, dass ein dickflüssiger Brei entstand, der nach Zugabe von $MgSO_4$ ausflockte und filtriert werden konnte. Es resultierten 270 mg **60-d₂** (Ausbeute 83%). – IR.: 2100, 2200, 3410 (breit), 3620. – NMR. ($CDCl_3$): 3,50/Mittelpunkt eines AB -Systems, $H_2-CC(9)$; 3,90/s, $H_4-C_2O_2$.

2-Äthylendioxy-cis-9-methansulfonyloxymethyl-10-methansulfonyloxydideuteriomethyl-decalin (**61-d**). Eine Lösung von 270 mg **60-d₂** in 50 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0° mit 2 ml Et_3N und 0,6 ml $MeSO_2Cl$ versetzt, 1 Std. bei RT. gerührt und mit $NaHCO_3$ -Lösung/ H_2O aufgearbeitet. Die Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 1:1) lieferte 260 mg **61-d₂** (Ausbeute 60%). – IR.: 947, 970, 1170, 1330, 1360. – NMR. ($CDCl_3$): 3,03 + 3,04/2s, zwei H_3-CS ; 3,93/b_s, $H_4-C_2O_2$; 4,21 + 4,37/ AB mit Feinaufspaltung, $J = 9,5$, $H_2-CC(9)$. – MS.: 318 (M^+ ; $C_{14}H_{20}D_2O_8S_2$), 223, 222, 163, 99, 79.

cis-10-Methansulfonyloxydideuteriomethyl-1,9-methanodecal-2-on (**57-d₂**). a) Aus **56-d₂**. Die Mesylierung von 116 mg **56-d₂** (vgl. **60** → **61**) lieferte nach der Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 1:1) 75 mg **57-d₂** (Ausbeute 46%). Smp. 83–84° (krist. aus $CCl_4/Hexan$). – IR.: 970, 1183, 1350, 1370, 1692, 2100–2300 (diverse Banden), 3015, 3080. – NMR. ($CDCl_3$): 0,6–1,1/7 Linien (2. und 3. Linie stark verbreitert), $H_2-C(1')$; 2,22–2,40/6 Linien (2H); 3,06/s, H_3-CS . – MS.: 274 (M^+ ; $C_{13}H_{18}D_2O_4S$), 178, 163, 149.

b) Aus **61-d₂**. Eine Lösung von 130 mg **61-d₂** und 100 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 30 ml Aceton und 3 ml H_2O wurde einige Std. bei RT. gerührt, bis nach DC. (Benzol/Äthylacetat 1:1) das Ausgangsmaterial vollständig umgesetzt war. Die Aufarbeitung mit $CH_2Cl_2/NaHCO_3$ -Lösung/ H_2O lieferte ein ca. 1:1-Gemisch von cis-10-Methansulfonyloxydideuteriomethyl-9-methansulfonyloxymethyl-decal-2-on (**62-d₂**; IR.: 1710) und **57-d₂** (IR.: 1680). Das Rohgemisch wurde 2 Std. bei RT. in 20 ml ges. methanolischer K_2CO_3 -Lösung gerührt, darauf mit CH_2Cl_2/H_2O aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 1:1) chromatographiert. Es resultierten 74 mg **57-d₂** (Ausbeute bzgl. **61-d₂** 86%; Identifikation mittels Misch-Smp., IR., NMR. und MS.).

Strukturbeweis des Photoproduktes 39 (Schema 10)¹⁷. – exo-10-Dimethoxymethyl-5,5,10-trideuterio-tricyclo[4.3.1.0]decan-7-on (**39-d₃**)¹⁸. Eine Probe von **39-d₃** wurde 3 Std. bei RT. in einer Lösung von 20% KOH in MeOH/ H_2O 1:1 gehalten. Nach der Aufarbeitung mit CH_2Cl_2/H_2O und gaschromatographischen Reinigung (SE-30) enthielt das Präparat nach MS. 13% d_2 und 87% d_3 .

3 α -(β -Methoxy-vinyl)-7 α -hydrindan-1-on (**63**). 53 mg eines 2:1-Gemisches von **39** und **12** in 1 ml abs. Äther wurden einer Lösung von 50 mg Li in 7 ml flüssigem NH_3 zugefügt und 2 Std. bei –80° gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit festem NH_4Cl versetzt und nach dem Abdampfen von NH_3 mit ges. NH_4Cl -Lösung/ CH_2Cl_2 aufgearbeitet. Die Nachoxydation des Rohproduktes mit Pyridinchromat (vgl. **10** → **11**) ergab 25 mg eines 2:1-Gemisches von **63** und Dihydro-**12** (Ausbeute 54%). **63** wurde daraus gas-chromatographisch (SE-30) abgetrennt. –

IR.: 940, 1650 (stark), 1740, 2860. – NMR.: 3,54/s, H₃–CO; 4,85 + 6,36/AX, J = 13, H–C(1' bzw. 2'). – MS.: 194 (M⁺; C₁₂H₁₈O₂), 179, 163, 138.

Die basenkatalysierte Deuterierung von **63** (vgl. **9** → **9-d₃**) lieferte, unter leichter Zersetzung des Produktes, ein maximal trideuteriertes Derivat, das gas-chromatographisch isoliert wurde (SE-30). – MS.: 3% d₀, 7% d₁, 35% d₂, 56% d₃.

exo-10-Dimethoxymethyl-tricyclo[4.3.1.0]decan-7-exo-ol (**64**)¹⁸. 89 mg **39** in 5 ml MeOH wurden bei RT. mit einer wässrigen Lösung von 25 mg NaBH₄ versetzt und nach beendeter Reduktion (DC-Kontrolle) mit CH₂Cl₂/H₂O aufgearbeitet. Man erhielt 65 mg **64** (Ausbeute 73%), die ohne weitere Reinigung weiterverwendet wurden. – IR.: 3490 (breit), 3620. – NMR.: 0,90 + 4,53/AX, J = 6,7, H–C(10) bzw. H–CC(10); 3,30/s, zwei H₃–CO; 4,2/m, H–C(7).

endo-9-Methoxy-8-oxa-tetracyclo[5.3.2.0^{1,8}.0^{6,10}]dodecan (**65**)¹⁸. Die Behandlung von 65 mg **64** bei RT. mit 10 mg (CO₂H)₂ in MeOH während 1 Std., Aufarbeitung mit CH₂Cl₂/Na₂CO₃-Lösung/H₂O und Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Äthylacetat 4:1) ergab 51 mg **65** (Ausbeute 89%). – IR.: 975, 1010, 1070, 1110, 1197 (alle Banden sehr scharf). – NMR.: 1,0–1,4 und 1,4–2,4/2m, (12H); 1,46/s, H–C(10); 3,20/s, H₃–CO; 4,43/bs und 4,78/s, H–C(7 und 9). – MS.: 194 (M⁺; C₁₂H₁₈O₂), 163, 162, 121, 91.

8-Oxa-tetracyclo[5.3.2.0^{1,8}.0^{6,10}]dodecan-9-on (**66**). 32 mg **65** wurden in 3 ml Aceton 30 Min. bei 0° mit 200 µl einer 8N CrO₃-Lösung in 8N H₂SO₄ behandelt und darauf mit CH₂Cl₂/NaHCO₃-Lösung/H₂O aufgearbeitet. Das Rohprodukt erwies sich nach DC. (Benzol/Äthylacetat 4:1) und Gas-Chromatographie (SE-30) als einheitlich. Zur Analyse wurde eine Probe gas-chromatographisch gesammelt. – IR.: 984, 1008, 1135, 1195, 1333, 1770 (alle Banden sehr scharf). – NMR.: 0,8–1,6 und 1,6–2,4/2m, (13H); 4,58/s, H–C(7). – MS.: 178 (C₁₁H₁₄O₂), 150, 122.

Chemische Umwandlungen der Photoprodukte 40a und 41a (Schema 11)¹⁷. – C(7')-Epimerisierungen von **40a** und **41a**. Beide Produkte konnten in MeOH mit einer katalytischen Menge konz. Salzsäure bei RT. zu einem Gemisch von **40a** + **41a** äquilibriert werden (DC-Kontrolle; Äther/Hexan 2:1).

cis-10-Dimethyl-cis-8,9(1'ξ-acetoxy-2'-oxa-propano)-decal-2-on (**67**). Eine Lösung von 200 mg **40a** und 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 8 ml AcOH wurde 6 Std. bei RT. gehalten und darauf mit CH₂Cl₂/H₂O/cisgekühlter Na₂CO₃-Lösung/H₂O zu 195 mg **67** (Ausbeute 90%) aufgearbeitet. Smp. 165–167° (krist. aus Äther/Hexan). – IR.: 940, 958, 973, 990, 1015, 1090, 1233, 1710, 1745. – NMR.: 1,02 + 1,26/2s, H₃–CC(8 und 10); 2,04/s, H₃–CCO; 3,56/d, J_{gem} = 8,7, H–C(3'α); 4,06/d × d, J_{gem} = 8,7, J_{β,1α} = 2,6, H–C(3'β); 5,64/s, H–C(1'). – MS.: 280 (M⁺; C₁₆H₂₄O₄), 237, 221, 192, 177, 163, 149, 136.

Das gleiche Produkt wurde auch aus **41a** auf analoge Weise erhalten.

Gemisch der C(1')-epimeren cis-10,8-Dimethyl-cis-8,9(1'-hydroxy-2'-oxa-propano)-decal-2-one (**68**). 195 mg **67** wurden in 10 ml MeOH und 5 ml 2N Na₂CO₃-Lösung 2 Std. bei RT. hydrolysiert und darauf mit CH₂Cl₂/H₂O zu 153 mg eines ca. 2:3-Gemisches **68** (Ausbeute 91%) aufgearbeitet, das direkt weiterverarbeitet wurde. – IR. (CHCl₃): 995, 1045, 1700, 3400 (breit), 3590. – NMR. (CDCl₃): 1,03 und 1,10 (3H) + 1,27 (3H)/3s, H₃–CC(8 und 10); ca. 3,1/d, J_{gem} = 16, H–C(1β); 3,31 und 3,56/2d, J_{gem} = 8, H–C(3'β); 4,08/d × d, J_{gem} = 8, J_{1α,3'α} = 2,5 sowie 4,24/d × d, J_{gem} = 8, J_{1α,3'α} = 1,2, H₂–C(3'α); 4,78/d, J_{1',OH} = 2,5 sowie 5,07/d, J_{1',OH} = 6,5, H–C(1').

cis-8,10-Dimethyl-cis-8,9(1'-oxo-2'-oxa-propano)-decal-2-on (**69**). 150 mg **68** wurden bei 0° mit CrO₃/H₂SO₄/Aceton (vgl. **38** → **58**) zu 126 mg **69** oxydiert (Ausbeute 84%). Smp. 127–131° (krist. aus CH₂Cl₂-Hexan). – IR.: 1003, 1033, 1064, 1100, 1145, 1385, 1715, 1785. – NMR.: 1,18 + 1,30/2s, H₃–CC(8 und 10); 3,59/d, J_{gem} = 9,3, H–C(3'β); 4,28/d × d, J_{gem} = 9,3, J_{1α,3'α} = 2,7, H–C(3'α). – MS.: 236 (M⁺; C₁₄H₂₀O₃), 221, 208, 192, 177, 136.

Verknüpfung der Photoprodukte 38 (Schema 6) und **42** (Schema 8). – Die Hydrierung von **42** mit 10proz. Pd/C in MeOH-Lösung bei RT. lieferte quantitativ **38** [Identifikation mit GC. (SE-30), NMR., IR. und MS.].

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der 100 MHz-NMR.-Spektren verdanken wir den Herren Prof. Dr. J. F. M. Oth (ETHZ) und Dr. U. Burger (Universität Genf), und diejenige der Massenspektren den Herren Prof. Dr. J. Seibl (ETHZ), Prof. Dr. A. Buchs (Universität Genf) und Dr. B. Willhalm (Firmenich SA, Genf).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 76. Mitt.: P. Gloor, Y. Saito, H. Wehrli & O. Jeger, *Helv. 57*, 863 (1974).
- [2] a) J. Gloor, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 54*, 1864 (1971); b) J. Gloor, G. Bernardinelli, R. Gerdil & K. Schaffner, *ibid. 56*, 2520 (1973).
- [3] a) K. Schaffner, *Pure appl. Chemistry 33*, 329 (1973); b) J. Gloor & K. Schaffner, *Chimia 25*, 417 (1971); c) J. Gloor, F. Nobs & K. Schaffner, *ibid. 28*, 22 (1974).
- [4] M. Karvaš, F. Marti, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 57*, 1851 (1974).
- [5] a) D. Belluš, D. R. Kearns & K. Schaffner, *Helv. 52*, 971 (1969); b) P. Margaretha & K. Schaffner, *ibid. 56*, 2884 (1973).
- [6] Cf. D. Valentine, N. J. Turro & G. S. Hammond, *J. Amer. chem. Soc. 86*, 5202 (1964).
- [7] K. Schaffner, *Adv. Photochemistry 4*, 81 (1966).
- [8] G. Bernardinelli & R. Gerdil, *Helv. 57*, 1846 (1974).
- [9] J. Meinwald & Y. C. Meinwald, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 2514 (1963); M. Barfield, *ibid. 93*, 1066 (1971); R. J. Abraham, M. A. Cooper, J. R. Salmon & D. Whittaker, *Org. Magn. Res. 4*, 489 (1972); V. Mark, *Tetrahedron Letters 1974*, 299.
- [10] H. Dutler, C. Ganter, H. Ryf, E. C. Utzinger, K. Weinberg, K. Schaffner, D. Arigoni & O. Jeger, *Helv. 45*, 2346 (1962); J. Frei, C. Ganter, D. Kägi, K. Kocsis, M. Miljković, A. Siewinski, R. Wenger, K. Schaffner & O. Jeger, *ibid. 49*, 1049 (1966).
- [11] G. Marsh, D. R. Kearns & K. Schaffner, *J. Amer. chem. Soc. 93*, 3129 (1971).
- [12] H. Wehrli, C. Lehmann, P. Keller, J.-J. Bonet, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 49*, 2218 (1966); H. Wehrli, C. Lehmann, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *ibid. 50*, 2403 (1967).
- [13] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 51*, 1362 (1968).
- [14] S. Kuwata & K. Schaffner, *Helv. 52*, 173 (1969).
- [15] E. Baggiolini, H. G. Berscheid, G. Bozzato, E. Cavalieri, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 54*, 429 (1971).
- [16] W. H. Pirkle, S. G. Smith & G. F. Koser, *J. Amer. chem. Soc. 91*, 1582 (1969).
- [17] L. E. Friedrich & G. B. Schuster, *J. Amer. chem. Soc. 91*, 7204 (1969).
- [18] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv. 56*, 1948 (1973).
- [19] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv. 55*, 852 (1972).
- [20] R. Simonaitis & J. N. Pitts, Jr., *J. Amer. chem. Soc. 91*, 108 (1969).
- [21] E. F. Ullman, *Accounts chem. Res. 1*, 353 (1968); siehe ferner R. W. Hoffmann & K. R. Eicken, *Chem. Ber. 102*, 2987 (1969); J. G. Pacifici & C. Diebert, *J. Amer. chem. Soc. 91*, 4595 (1969); E. F. Ullman & N. Baumann, *ibid. 92*, 5892 (1970).
- [22] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie* (Verlag Chemie GmbH., 1970).
- [23] J. J. Hurst & G. W. Witham, *J. chem. Soc. 1960*, 2464; W. F. Erman, *J. Amer. chem. Soc. 89*, 3828 (1967).
- [24] D. I. Schuster & D. Widman, *Tetrahedron Letters 1971*, 3571; J. R. Scheffer, K. S. Bhandari, R. E. Gayler & R. H. Wiehenkamp, *J. Amer. chem. Soc. 94*, 285 (1972).
- [25] R. L. Cargill, B. M. Gimarc, D. M. Pond, T. Y. King, A. B. Sears & M. R. Willcott, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 3809 (1970).
- [26] S. S. Hixson, P. S. Mariano & H. E. Zimmerman, *Chem. Rev. 73*, 531 (1973).
- [27] J. R. Williams & H. Ziffer, *Tetrahedron 24*, 6725 (1968); J. R. Williams & G. M. Sarkisian, *Chem. Commun. 1971*, 1564.
- [28] T. Kobayashi, M. Kurono, H. Sato & K. Nakanishi, *J. Amer. chem. Soc. 94*, 2863 (1972).
- [29] L. E. Friedrich & G. B. Schuster, *J. Amer. chem. Soc. 94*, 1193 (1972).
- [30] K. Schaffner, *Pure Appl. Chemistry, Suppl. 1*, 405 (1971), und dortige Literaturhinweise.
- [31] H. Pheminger, L. Arnold & W. Hoffmann, *Chem. Ber. 98*, 1399 (1965).
- [32] E. Baggiolini, H. P. Hamlow & K. Schaffner, *J. Amer. chem. Soc. 92*, 4906 (1970).
- [33] L. S. Minckler, A. S. Hussey & R. H. Baker, *J. Amer. chem. Soc. 78*, 1009 (1956).
- [34] D. K. Banerjee & S. N. Mahapatra, *Tetrahedron 11*, 234 (1960).
- [35] P. Wieland & K. Miescher, *Helv. 33*, 2215 (1950).
- [36] W. Amrein, J. Gloor & K. Schaffner, *Chimia 28*, 185 (1974).
- [37] G. Wittig & F. Wingler, *Liebigs Ann. Chem. 656*, 18 (1962).