

296. Zur Photochemie des Iso-methyl- α , (*E*)-jonons¹⁾

von Josef Becker²⁾, Josef Ehrenfreund³⁾, Oskar Jeger³⁾,
Günther Ohloff²⁾ und Hans Richard Wolf³⁾

(15. X. 74)

Summary. UV.-irradiation of iso-methyl- α , (*E*)-ionone (**4**) in neutral solvents yields iso-methyl- α , (*Z*)-ionone (**5**), the bicyclic ether **6** and the epoxide **7** by a sequence of successive photoisomerizations. The steps leading to des-methyl homologues of **6** and **7** do not occur on irradiation of α , (*E*)-ionone (**1**) [10]. The reversible isomerization $4 \rightleftharpoons 5$ is followed by the irreversible photo-process $5 \rightarrow 6$ and the final transformation $6 \rightarrow 7$. Irradiation of iso-methyl- α , (*E*)-ionone (**4**) in acidic or basic solvents leads to a deep change in the type of products and gives the isomeric ketones **9** and **10** in high yields. A tentative mechanism for the photoisomerization steps $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$ and $5 \rightarrow 9 + 10$ is proposed.

1. Einführung. – Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Molekularstruktur einer chemischen Verbindung und ihren organoleptischen Eigenschaften haben im Verlaufe der letzten Jahre einen gewissen Auftrieb erfahren [2]. Die neuen Erkenntnisse der Stereochemie ebenso wie der Fortschritt auf dem Gebiet der stereospezifischen Synthese von Naturstoffen haben diese Entwicklung beschleunigt. So hat man an einer Reihe eindeutiger Beispiele zeigen können, dass stereoisomere aliphatisch-olefinische Carbonylverbindungen sowohl vom olfaktorischen System des Menschen [3] als auch demjenigen gewisser Tierarten [4] qualitativ und quantitativ diskriminiert werden können. Die biologischen Konsequenzen dieses Phänomens werden erst allmählich verstanden, die Unterschiede der Geruchswahrnehmung scheinen um so deutlicher auszufallen, je mehr sich die Form der Gesamtmolekel verändert. Die ersten organoleptischen Erfahrungen mit stereoisomeren Jononen stammen von Büchi & Yang [5]. Nach ihrem Befund verschwindet der ausgeprägte Veilchengeruch des α , (*E*)-Jonons (**1**) im (*Z*)-Isomeren **2** vollständig zugunsten einer zedernholzartigen Sinneswahrnehmung.

Isomere Jonone mit einer zusätzlichen Methylgruppe in der *trans*-olefinischen Seitenkette sind seit mehr als 70 Jahren als Riechstoffe mit irisähnlicher Note und edelholzartigem Unterton bekannt und werden bis heute in der feinen Parfümerie verwendet [6]. Die Überführung des wichtigsten Vertreters dieser Reihe, des Iso-methyl- α , (*E*)-jonons (**4**) in die (*Z*)-Verbindung **5** wurde bereits vor mehreren Jahren von zwei Autoren der vorliegenden Veröffentlichung (*G. O. & J. B.*) in einer Patentschrift kurz beschrieben [7]. Die *E* \rightarrow *Z*-Isomerisierung $4 \rightarrow 5$ zieht eine dramatische Änderung der Geruchseigenschaften nach sich. Das (*Z*)-Isomer **5** besitzt eine kraftvolle und charakteristische Tabaknote von ambraartiger Nuance, die vorteilhafterweise von einem stark puderigen Geruchseffekt begleitet wird. Der blumige Duftcharakter und besonders der irisartige Geruch von **4** ist im (*Z*)-Isomeren **5** überhaupt nicht mehr vorhanden. Nachfolgend wird die Umwandlung $4 \rightarrow 5$ im einzelnen beschrieben und das weitere photochemische Verhalten des (*Z*)-Ketons **5** geschildert. Den hier beschriebenen Untersuchungen geht nebst der erwähnten Arbeit von

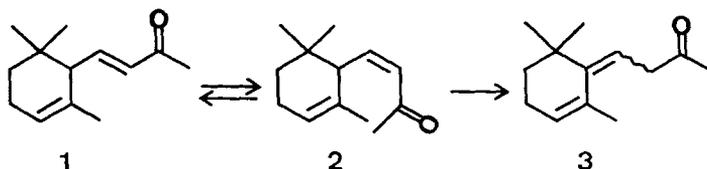
¹⁾ 79. Mitteilung in der ETHZ-Reihe Photochemische Reaktionen [1].

²⁾ Forschungslaboratorium der *Firmenich SA*, 1211 Genf 8.

³⁾ Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, 8006 Zürich.

Büchi & Yang [5] eine Reihe von Veröffentlichungen verschiedener Autoren voraus, die eingehend über die Photochemie des α , (*E*)-Jonons (**1**), wie auch des isomeren β , (*E*)-Jonons (**12**) berichten [8–11]. So zeigen insbesondere Mousseron-Canet *et al.* [10], dass α , (*E*)-Jonon (**1**) bei der Photolyse in Äthanol mit dem vollen Licht eines Hg-Hochdruckbrenners reversible Isomerisierung zum α , (*Z*)-Jonon (**2**) erleidet und bei weiterer Bestrahlung in die isomere Verbindung **3** umgewandelt wird.

Schema 1

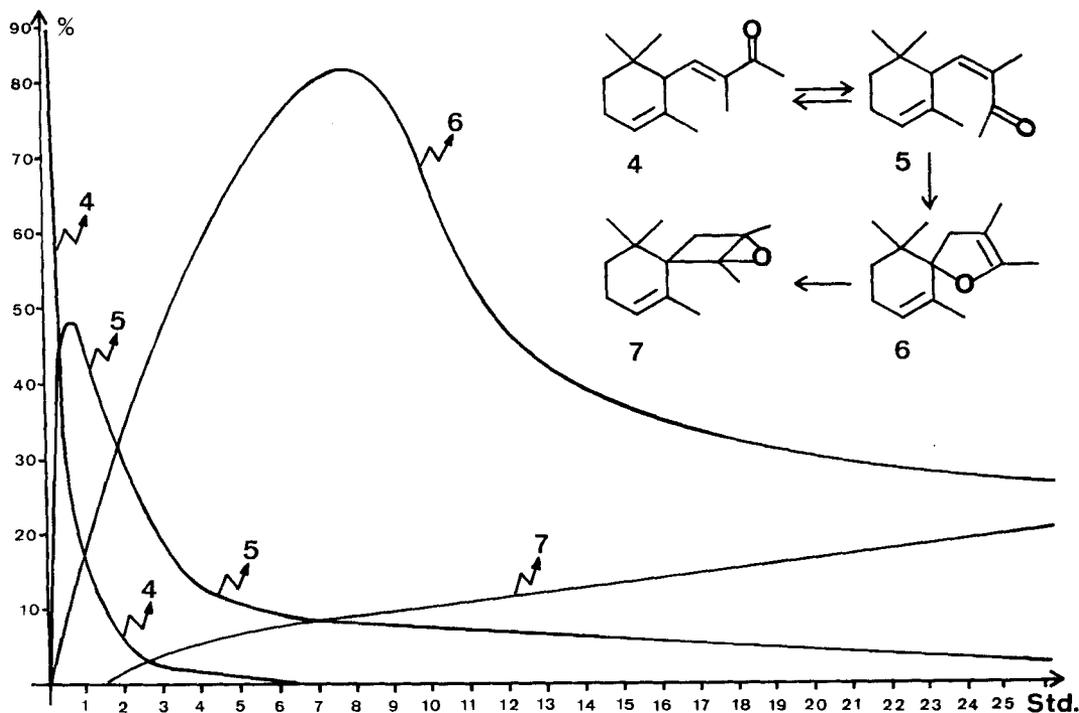


2. Bestrahlungsversuche⁴⁾. – a) *Photolyse des Iso-methyl- α , (*E*)-jonons (**4**) unter neutralen Bedingungen.* Die Bestrahlung des (*E*)-Keton **4** in Pentan mit dem vollen Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners führte zu einem Produktenbild, das sich überraschenderweise von demjenigen der Photolyse des α , (*E*)-Jonons (**1**) [10] stark unterschied: bei einem Eduktumsatz von 94% erhielt man das (*Z*)-Isomer **5** (39%), eine Ketonverbindung vom Typ **3** hingegen konnte nicht nachgewiesen werden. Stattdessen war in einer Ausbeute von 22% der spirocyclische Äther **6** und in 3proz. Ausbeute das neuartige Epoxid **7** gebildet worden. Wie der gas-chromatographisch bestimmte zeitliche Verlauf der Photolyse zeigt (s. *Schema 2*; bzgl. Messungen zum Kurvenverlauf s. exper. Teil S. 2691), wurde bei der Bestrahlung von **4** eine Sequenz von drei Isomerisierungsreaktionen (**4** \rightarrow **5** \rightarrow **6** \rightarrow **7**) ausgelöst. Rasch und ohne Polymerenbildung wurden die Reaktionen **4** \rightarrow **5** \rightarrow **6** durchlaufen, der letzte Reaktionsschritt, **6** \rightarrow **7**, war hingegen ein langsamer, von Polymerenbildung begleiteter Prozess. Führt man die Photolyse mit Licht ≥ 300 nm durch, so wurde die gleiche Reaktionsfolge beobachtet. Von präparativem Interesse ist der Befund, dass Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 327 nm (Acetonfilter) selbst bei hohem Umsatz von **4** (80–90%) allein das (*Z*)-Keton **5** lieferten. Zusätze von Sensibilisatoren wie Aceton, Benzol oder Acetophenon wie auch die Zugabe des Triplettenergielöschers Naphthalin beeinflussten die Reaktionen **4** \rightarrow **5** nicht.

b) *Photolyse des Iso-methyl- α , (*Z*)-jonons (**5**).* Wurden Lösungen des (*Z*)-Keton **5** in Lösungsmitteln wie Pentan, Äther, Benzol oder Methanol mit Licht ≥ 245 nm bestrahlt, so löste sich neben der Rückreaktion **5** \rightarrow **4** die Reaktionsfolge **5** \rightarrow **6** \rightarrow **7** aus: bei Eduktumsätzen von 60–75% wurde in kleinen Mengen das isomere (*E*)-Keton **4** (3–7%), als Hauptprodukt der spirocyclische Äther **6** (60–75%) sowie zu 15–25% das Epoxid **7** gebildet. Dieses Produktenbild blieb auch bei Zugabe von Toluol oder von Phenol sowie bei der Photolyse mit Licht ≥ 300 nm in Pentan unverändert. Im Gegensatz zur (*E*) \rightarrow (*Z*)-Isomerisierung **4** \rightarrow **5** wurde die Reaktion **5** \rightarrow **4** bei Zugabe von Aceton oder Acetophenon sensibilisiert, ein Einfluss von Naphthalin auf die Reaktion konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. Für die

⁴⁾ Tabellarische Zusammenfassung s. *Tabelle 1*, S. 2683.

Schema 2

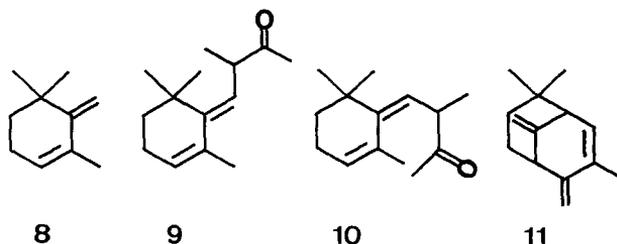


Bildung des spirocyclischen Äthers **6** aus **5** wurde weder Sensibilisierung durch Aceton oder Acetophenon noch Reaktionslöschung durch Naphthalin festgestellt.

c) *Photolyse des spirocyclischen Äthers 6*. Aus der Bestrahlung einer Pentanlösung von **6** bei 254 nm erhielt man (Eduktumsatz: 73%) zu 41% das Epoxid **7**, zu 30% das Dien **8** [12] und zu 7% ein Gemisch nicht identifizierter Produkte. Versuche, die Photoreaktion $6 \rightarrow 7$ durch Zusatz von Aceton bzw. Acetophenon zu sensibilisieren, führten lediglich dazu, dass diese Ketone mit der Verbindung **6** unter völligem Umsatz auf noch zu klärende Weise reagierten. Auch Lösversuche der Photoumwandlung $6 \rightarrow 7$ durch Energieübertragung auf Löscher wie Naphthalin liessen sich nicht durchführen, da **6** oberhalb des UV.-Absorptionsbereiches des Löschers keine Photoaktivität mehr zeigte.

d) *Photolyse des Iso-methyl- α , (E)-jonons (4) unter sauren bzw. basischen Bedingungen*. **4** wurde zunächst in 80proz. wässrigem Methanol/Eisessig 92:8 v/v mit Licht ≥ 300 nm bestrahlt. Das Resultat der Produktenanalyse war überraschend: bei einem Edukt-Umsatz von 90% wurden die bekannten Verbindungen **5** und **6** (23% bzw. 3%) und zusätzlich als neue Produkte zwei stereoisomere Ketone vom Typus **3**, die Verbindungen **9** (23%) und **10** (29%) erhalten. Schliesslich wurde das Trien **11** (4%) nachgewiesen, das jedoch, wie durch Dunkelversuche gezeigt wurde, kein Photoprodukt ist, sondern durch säurekatalysierte Cyclisierung von **5** entsteht. Bei der Bestrahlung von **4** in Dioxan unter Zusatz von wenig wässriger Benzol-

Schema 3



sulfonsäurelösung bis zu einem Edukt-Umsatz von 96% wurde ein noch gesteigerter Säureeffekt beobachtet: die Ausbeute für das (*Z*)-Isomer **5** betrug 7%, für den spirocyclischen Äther **6** 6%, die neuen Ketone **9** und **10** fielen zu 30% bzw. 33% und das Trien **11** zu 7% an.

Bei der Photolyse unter basischen Bedingungen wurde ebenfalls Licht ≥ 300 nm verwendet. Die Bestrahlung von **4** in Dioxan, das zu einem Drittel mit 2,5proz. wässriger Natriumcarbonatlösung verdünnt und mit Spuren 10proz. Natronlauge versetzt worden war, ergab folgendes Produktenbild (Eduktumsatz 93%): zu 6% lag das (*Z*)-Keton **5**, zu 9% der spirocyclische Äther **6**, zu 37% das Keton **9** und zu 32% das Keton **10** vor. Dagegen konnte bei diesem Versuch das Trien **11** nicht nachgewiesen werden.

e) *Nachbestrahlung der Ketone 9 und 10.* Bei der Bestrahlung von **9** bzw. **10** in Pentanlösung, unter sonst gleichen Bedingungen, im UV.-Absorptionsgebiet ihrer Dienchromophore (254 nm), erwies sich **9** im Gegensatz zu **10** als sehr photoreaktiv. Konnte man in der Photolyse von **10** keine signifikante Veränderung nachweisen, so war in der Lösung von **9** bei einem Eduktumsatz von 79% das Isomer **10** zu 35% vorhanden. Das gleiche Reaktionsverhalten wurde für die beiden Ketone bei der Bestrahlung im n, π^* -Absorptionsbereich des Carbonylchromophors (≥ 300 nm) beobachtet. Ferner liess sich die Photoreaktion **9** \rightarrow **10** stark, die Rückreaktion **10** \rightarrow **9** hingegen nur wenig durch Aceton sensibilisieren. In keinem Bestrahlungsversuch konnte die Bildung des spirocyclischen Äthers **6** bzw. diejenige des Epoxids **7** nachgewiesen werden (GC.-Analyse). In der *Tabelle 1* sind übersichtshalber in den Abschnitten a-e) besprochene sowie zusätzliche Bestrahlungsversuche zusammengefasst.

f) *Photolyse des Iso-methyl- β , (E)-jonons (14).* Mit Licht ≥ 300 nm bestrahlte Lösungen des Ketons **14** [15] in Benzol oder in Pentan wiesen nach einer bestimmten Bestrahlungsdauer stets eine konstante Zusammensetzung auf: 65–68% des Äthers

Schema 4

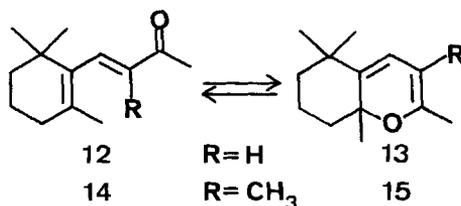


Tabelle 1

λ nm	Lsgm.	Edukt	Umsatz %	Ausbeuten in % ^o)							
				4	5	6	7	8	9	10	11
254	a	4	88		96	4					
254	b	4	86		50	<1					
≥ 245	a	4	100		12	79	8				
≥ 300	a	4	83		70	6					
≥ 300	d	4	81		28	28	16				
≥ 300	c	4	97		29	30	8				
≥ 300	e	4	90		25	3			25	32	4
≥ 300	f	4	96		7	6			30	33	7
≥ 300	g	4	93		6	9			39	34	
≥ 300	h	4	90		1				19	37	
≥ 327	a	4	78		100						
≥ 327	i	4	85		100						
≥ 340	a	4	90		100						
≥ 340	j	4	40		100						
≥ 340	i	4	35		100						
≥ 245	a	5	74	3		79	18				
≥ 245	k	5	65	6		66	28				
≥ 245	l	5	71	6		68	26				
≥ 245	m	5	67	6		60	34				
≥ 245	b	5	38	53		37	10				
≥ 245	n	5	57	7		68	21				
≥ 300	c	5	78	2		63	11				
≥ 327	a	5	17	56		44					
≥ 340	a	5	15	100							
≥ 340	j	5	72	100							
≥ 340	i	5	14	100							
254	a	6	73				41	30			
≥ 245	m	6	74				54				
≥ 245	b	6	65				21				
≥ 245	l	6	95				62				
≥ 245	m	6	86				45				
≥ 300	a	6									
≥ 300	n	6									

a) Pentan; b) Aceton; c) Benzol; d) Isopropylalkohol; e) Methanol/Eisessig; f) Dioxan/*p*-TosOH; g) Dioxan/Natronlauge/Na₂CO₃-Lösung; h) Dioxan/Na₂CO₃-Lösung; i) Pentan/Zusatz von Naphthalin; j) Pentan/Zusatz von Acetophenon; k) Äther; l) Äther/Zusatz von Phenol; m) Pentan/Benzolzusatz; n) Pentan/Zusatz von **4**; o) nach Abzug des nicht umgesetzten Edukts.

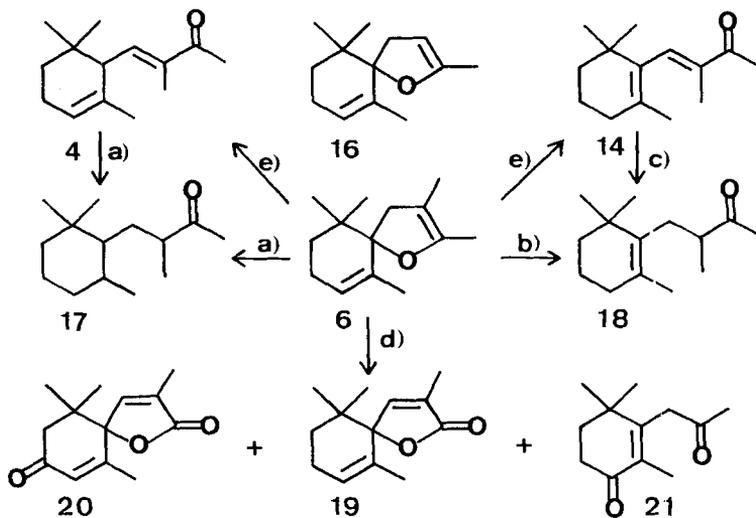
15 neben 30–32% Edukt **14**. Die Umwandlung des Ketons **14** in **15** und die Ausbildung eines photostationären Gleichgewichtes zwischen den beiden Isomeren deckt sich mit bekannten Ergebnissen [8] am $\beta(E)$ -Jonon (**12**). Mit der Einführung einer zum Carbonyl α -ständigen Methylgruppe wurde also in der β -Jonon-Reihe das Reaktionsbild nicht verändert.

3. Struktur der Photoprodukte. – a) *Iso-methyl- α , (Z)-jonon* (**5**). Hinweise zur (*E*) \rightarrow (*Z*)-Umwandlung des α , (*E*)-Jonons **4** gibt bereits das analoge Verhalten der Nor-Verbindung **1** beim Übergang **1** \rightarrow **2** [5] [10]. So zeigt die Umwandlung von **4** zu **5** im UV.-Spektrum eine bathochrome Verschiebung des Maximums (229 nm \rightarrow

238 nm), die mit einem starken hypochromen Effekt verbunden ist [$\epsilon(E) = 15100 \rightarrow \epsilon(Z) = 6900$]. Erwartungsgemäss tritt im IR.-Spektrum mit dem Schritt **4** \rightarrow **5** eine Verschiebung der Carbonylhauptbande um 20 cm^{-1} ($1675 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1695 \text{ cm}^{-1}$) auf. Im weiteren wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** gegenüber **4** das Dublettsignal des zur Carbonylgruppe γ -ständigen Protons stärker entschirmt und zu tieferem Feld ($2,64 \text{ ppm} \rightarrow 3,96 \text{ ppm}$) verschoben.

b) *Spirocyclischer Äther 6*. Das IR.-Spektrum weist u. a. starke Absorptionsbanden bei 1719, 1215, 1063, 945 und 920 cm^{-1} auf. *Faulk et al.* [13] zeigten kürzlich, dass IR.-Banden ähnlicher Lage ($1711, 1202, 1060$ und 910^{-1}) für 1,2,4,5-Tetramethyl-4,5-dihydro-furan charakteristisch sind. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6** lassen sich eindeutig zwei aliphatische ($0,86 \text{ ppm}$ bzw. $0,96 \text{ ppm}$) und drei olefinische Methylgruppen im Bereich von $1,50$ – $1,72 \text{ ppm}$ sowie ein olefinisches Proton ($5,18 \text{ ppm}$) erkennen. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt das Vorliegen von fünf Methylgruppen, von drei Methylengruppen, von zwei quaternären C-Atomen sowie von drei quaternären C-Atomen olefinischen Typus (vgl. exper. Teil). Im Massenspektrum von **6** tritt aus dem Molekularion M^+ ($m/e = 206$) prominente Fragmentierung unter Verlust von $m/e = 56$ [vermutlich $\text{CH}_2=\text{C}-(\text{CH}_3)_2$] auf, der dann Methylabspaltung ($m/e = 15$) und Abspaltung von CO ($m/e = 28$) zum Basispik 107 folgen. Schwächer ausgeprägt ist die ebenfalls aus M^+ erfolgende Fragmentierungssequenz $M^+ - 15 (\text{CH}_3) \rightarrow 70$ (vermutlich $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_3$) zum Massenspik $m/e = 121$. Das Fragmentierungsver-

Schema 5



a) $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ b) $\text{Li}/\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ c) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnH}$ d) $\text{CrO}_3/\text{Py}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e) 450°

halten von **6** deckt sich mit demjenigen des Dihydrofurans **16**, das *Krug et al.* bei der Cyclisierung von ψ -Jonon mit konz. H_2SO_4 isolierten [14]. In Analogie zu **16** [14] wurde **6** katalytisch hydriert und ein Gemisch stereoisomerer Iso-methyl-tetrahydro-jonone der Struktur **17** erhalten, das auch bei der Hydrierung von **4** anfiel.

Im weiteren wurde der Dihydrofuranring von **6** mit Lithium/Äthylendiamin reaktiv gespalten, wobei gleichzeitig die Doppelbindung des Cyclohexenringes in eine vierfach durch Kohlenstoffreste substituierte Lage wanderte. Es wurde das Iso-methyl-dihydro- β -jonon (**18**; 63%) erhalten⁵⁾, eine Verbindung, die sich auch direkt durch Reduktion von Iso-methyl- β ,(*E*)-jonon (**14**) mit Triphenylzinnhydrid gewinnen lässt [12].

Zu überraschenden Ergebnissen führte die Oxydation von **6** mit CrO_3 /Pyridin-Komplex in Methylenchlorid, die jedoch für die Strukturabteilung von **6** weniger beitragen. Unter Verlust einer olefinischen Methylgruppe und Verschiebung der Doppelbindung des Dihydrofuranringes wurden die Laktone **19** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 23%) und **20** ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, 4%) gebildet; ferner entstand unter Öffnung des Dihydrofuranringes und Verlust von zwei Kohlenstoffatomen dieses Ringes das Diketon **21** ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$, 5%). Die Struktur der neuartigen Oxydationsprodukte ergab sich aus ihren analytischen Daten⁶⁾.

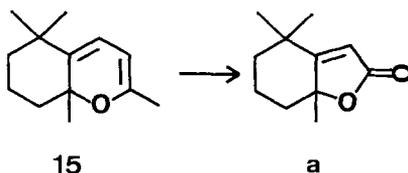
Einen zusätzlichen Hinweis auf die Sequenz der Kohlenstoffatome im spiro-cyclischen Äther ergab die Thermolyse. Erwies sich **6** beim Erhitzen in Substanz bis 230° als stabil, so isomerisierte es teilweise bei 450° (vgl. exper. Teil) unter Bildung von Iso-methyl- α ,(*E*)-jonon (**4**; 8,5%) sowie von Iso-methyl- β ,(*E*)-jonon (**14**; 27,4%). Ferner fiel ein Gemisch noch nicht identifizierter Ketone (13%) und ein solches unbekannter, leichtflüchtiger Spaltprodukte (18%) an.

c) *Epoxid 7*. Das IR.-Spektrum von **7** weist charakteristische C–O-Schwingungen bei 1262, 1192, 1078, 925 sowie 850 cm^{-1} auf. Wie beim strukturell verwandten **6** tritt auch bei **7** im Massenspektrum aus M^+ starke Abspaltung von $m/e = 56$ ($\text{CH}_2=\text{C}-(\text{CH}_3)_2$) auf, der dann ausgeprägte Fragmentierung unter Verlust von $m/e = 15$ (CH_3) und $m/e = 28$ (CO) zum prominenten Massenpik $m/e = 107$ folgt. Ein zweiter dominanter Abspaltungsprozess tritt mit der Fragmentierungssequenz $M^+ - 15$ (CH_3) – 70 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_3$) zum Massenpik $m/e = 121$ auf. Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums enthält **7** zwei Methylgruppen (0,79 bzw. 1,05 ppm), zwei zu einer Ätherfunktion α -ständige Methylgruppen (1,29 bzw. 1,42 ppm), eine olefinische Methylgruppe (1,70–1,77 ppm) sowie ein olefinisches Proton (5,45–5,61 ppm), das wie Doppelresonanzversuche zeigen, in α -Stellung zu der olefinischen Methylgruppe und in α' -Stellung zu einer Methylengruppe steht. Ferner tritt bei 1,82 ppm ein *AB*-System ($\nu_A = 1,90$ und $\nu_B = 1,74$ ppm, $J = 15$ Hz) auf, welches auf das Vorliegen einer isolierten Methylengruppe hinweist. Zur Belegung der mit den analytischen Daten

⁵⁾ Analoge Doppelbindungsverschiebungen treten wie u. a. *Ferro & Naves* [16] zeigten, in Gegenwart von Lithium/Äthylendiamin leicht auf.

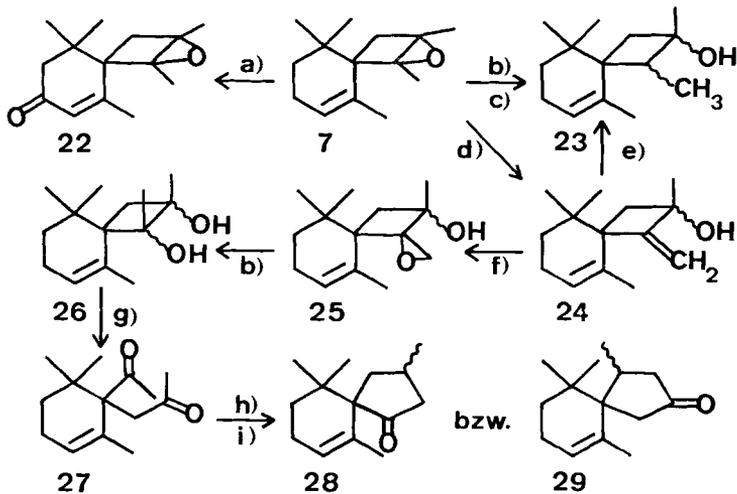
⁶⁾ Über ähnliche Oxydationsversuche, welche unter Verlust von zwei Kohlenstoffatomen Butenolidsysteme lieferten (vgl. **15** \rightarrow **a**), wurde vor kurzem in dieser Zeitschrift berichtet [17].

Schema 6



übereinstimmenden Struktur **7**⁷⁾ wurden folgende Reaktionen ausgeführt: Oxydation von **7** mit $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ -Komplex in Methylenchlorid führte zur α,β -ungesättigten Carbonylverbindung **22** (45%). Durch LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran wie durch Lithium/Äthylendiamin wurde **7**, unter Erhaltung des spirocyclischen Vier-ringes, zum tertiären Alkohol **23** reduziert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **23** sieht man bei 2,12 ppm das für die Methylenprotonen des Vierringes typische AB -System ($\nu_A = 2,23$ und $\nu_B = 2,01$ ppm, $J = 14$ Hz), für eine der in **7** zum Epoxidsauerstoff benachbarten Methylgruppen wird in **23** ein Dublett beobachtet (0,84 ppm, $J = 8$ Hz; weitere Protonenzuordnung s. exper. Teil). Durch Erhitzen in Äther mit Spuren von

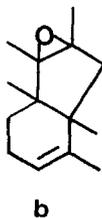
Schema 8



a) $\text{CrO}_3/\text{Py}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ b) LiAlH_4 c) $\text{Li}/\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ d) $p\text{-TsOH}$
 e) PtO_2/H_2 f) $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}/\text{VO}(\text{acac})_2$ g) $\text{Pb}(\text{OAc})_4/\text{Py}$
 h) $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ i) $\text{Na}/\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}; \text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$

⁷⁾ Die instrumentalanalytischen Daten liessen keine Differenzierung zwischen der Struktur **7** und einer möglichen Struktur **b** zu, deren photochemische Bildung ebenfalls plausibel wäre.

Schema 7



p-Toluolsulfonsäure wurde **7** zum allylischen Alkohol **24** (89%)⁸⁾ isomerisiert. **24** weist im IR.-Spektrum neben typischen OH-Schwingungen bei 3625 und 3475 cm⁻¹ charakteristische Methylidenbanden bei 3075, 1667, 938 und 902 cm⁻¹ auf. Im ¹H-NMR.-Spektrum sieht man für die der Hydroxylgruppe benachbarten Methylprotonen sowie für die ebenfalls benachbarten Methylenprotonen des Vierringes je ein Singulett bei 1,39 bzw. 2,20 ppm. Für die Protonen der Methylidengruppe erscheinen zwei Singulette bei 4,86 bzw. 5,18 ppm und für das Proton der Cyclohexendoppelbindung ein breites unstrukturiertes Multipllett bei 5,23–5,40 ppm. Durch partielle Hydrierung über PtO₂-Katalysator liess sich **24** in den Alkohol **23** überführen. Der Allylalkohol **24** eröffnete im folgenden den Weg zu einem direkten Nachweis des in **7** vorliegenden [3,5]-spirocyclischen Systems. Durch Oxydation mit Vanadyl-acetylacetonat/*t*-Butylhydroperoxyd nach *Sharpless et al.* [18] wurde **24** in das Epoxid **25** umgewandelt (70% Ausbeute). Die Struktur von **25** stützt sich u. a. auf das ¹H-NMR.-Spektrum: es weist für die Methylenprotonen des Vierringes bei 2,15 ppm ein *AB*-System ($\nu_A = 2,25$ und $\nu_B = 2,07$ ppm, $J = 14$ Hz) wie auch für die Methanoxido- protonen ein *AB*-Signal bei 2,52 ppm ($\nu_A = 2,65$ und $\nu_B = 2,38$ ppm, $J = 6$ Hz) auf. Die Reduktion von **25** mit LiAlH₄ in Äther ergab quantitativ das Diol **26**, das mit Blei(IV)-acetat in Pyridin zum Diketon **27** gespalten wurde. Das Oxydationsprodukt **27** zeigt im IR.-Spektrum Banden bei 1730 bzw. 1702 cm⁻¹, im ¹H-NMR.-Spektrum werden für die CH₃CO-Protonen zwei Singulette bei 2,09 bzw. 2,18 ppm beobachtet. Zudem tritt für die zur einen Carbonylgruppe α -ständigen Methylenprotonen charakteristisch ein *AB*-System bei 2,80 ppm ($\nu_A = 3,08$ und $\nu_B = 2,52$ ppm, $J = 17$ Hz) auf. Basenkatalysierte Cyclisierung verwandelte das 1,4-Diketon **27** in ein einheitliches α,β -ungesättigtes Fünfringketon [IR.-Spektrum: $\nu(\text{CO})$ bei 1706 und 1701 cm⁻¹]. Für die Strukturableitung des Epoxids **7** ist der Befund von Bedeutung, dass bei der Cyclisierung ein Cyclopentenon-System gebildet wird⁹⁾. Bei der Reduktion mit Natrium in Propanol und nachfolgender Chromsäureoxydation nach *Brown* [19] wurde ein Gemisch stereoisomerer Dihydroderivate erhalten, dessen IR.-Spektrum [$\nu(\text{CO})$ 1740 bzw. 1734 cm⁻¹] das Vorliegen gesättigter Fünfringketone der Struktur **28** bzw. **29** beweist.

d) *Photoprodukte 9 und 10.* Die vorläufige Zuordnung der Strukturen der Ketone **9** und **10** erfolgt lediglich aus der vergleichenden Betrachtung ihrer ¹H-NMR.-Spektren. Beobachtet man bei **9** für die geminalen Methylgruppen des Sechsrings zwei Singulette bei 1,06 bzw. 1,08 ppm, so zeigt **10** für diese Methylgruppen ein einzelnes Singulett bei 1,25 ppm. Anhand von Modellen lässt sich zeigen, dass nur bei **9** das Carbonyl eine Lage einnehmen kann, die zu dem beobachteten Entschirmungseffekt (1,06 bzw. 1,08 → 1,25 ppm) der geminalen Methylgruppen führen dürfte. Eine Differenzierung zwischen den beiden Ketonen lässt sich anhand weiterer Spektraldaten dagegen kaum treffen. Beide Ketone weisen im IR.-Spektrum eine Carbonylbande bei 1720 cm⁻¹ auf, im UV.-Spektrum findet man bei **9** und **10** Maxima bei 243 nm ($\epsilon = 19800$) bzw. 242 nm ($\epsilon = 18426$) (Dienabsorption) und feinstrukturierte Maxima bei 289 nm ($\epsilon = 693$) bzw. 288 nm ($\epsilon = 692$).

⁸⁾ Eine alternative Öffnung des Epoxidringes mit vertauschter Lage der Methyl-/Hydroxylgruppe und der Methylidengruppe ist anhand des ¹H-NMR.-Spektrums auszuschliessen.

⁹⁾ Ausgehend von der Alternativstruktur **b** (vgl. Fussnote 7) ergäbe die obige Reaktionsfolge ein α,β -ungesättigtes Sechsringketon.

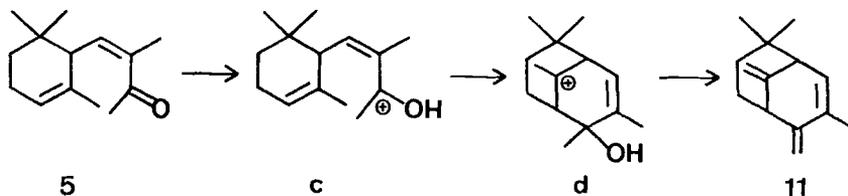
e) *Kohlenwasserstoff 11*. Der chemisch nicht belegte Strukturvorschlag stützt sich neben mechanistischen Überlegungen¹⁰⁾ auf folgende analytische Daten (s. auch exper. Teil): so beobachtet man im IR.-Spektrum Methylenbanden bei 3060, 1660 und 877 cm^{-1} sowie für konjugierte Diene charakteristische Banden bei 1635 und 1600 cm^{-1} . Im UV.-Spektrum tritt typische Dienabsorption bei 242 nm ($\epsilon = 16700$) auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist ein Dublett bei 2,35 ppm ($J = 6$ Hz) auf, das man dem zu den geminalen Methylgruppen α -ständigen allylischen Proton zuordnen kann.

4. Diskussion. - Die Bestrahlung des Isomethyl- α , (*E*)-jonons (**4**) liefert in neutralen Lösungsmitteln neben dem (*Z*)-Keton **5** zwei isomere Photoprodukte neuartiger Struktur, den spirocyclischen Äther **6** und das Epoxid **7**. Wie die Produktenkontrolle, die Analyse des zeitlichen Verlaufes der Photolyse sowie Nachbestrahlungen zeigen, lassen sich diese Verbindungen in der Reaktionsfolge **4** \rightarrow **5** \rightarrow **6** \rightarrow **7** ineinander überführen. Diese Photoisomerisierungen werden durch die reversible (*E*) \rightleftharpoons (*Z*)-Umwandlung **4** \rightleftharpoons **5** eingeleitet. Ein den Quantenausbeuten ($\Phi_{(E) \rightarrow (Z)}^{313} = 0,036$; $\Phi_{(Z) \rightarrow (E)}^{313} = 0,0049$) entsprechendes, auf die Seite des Ketons **5** verlagertes photostationäres Gleichgewicht stellt sich jedoch nicht ein, da **5** irreversible Photoisomerisierung zum spirocyclischen Äther **6** eingeht ($\Phi_{5 \rightarrow 6}^{313} = 0,0039$). Kann die Startreaktion der Photolyse **4** \rightarrow **5** als Analogon zur bekannten Photoisomerisierung des α , (*E*)-Jonons (**1**) zum α , (*Z*)-Jonon (**2**) [10] gesehen werden, so liegen bei den Folgereaktionen **5** \rightarrow **6** \rightarrow **7** Photoprozesse von neuartigem Typus¹¹⁾ vor, die sich wahrscheinlich wie folgt deuten lassen:

Bei der Bestrahlung einer neutralen Lösung von **5** mit Licht ≥ 327 nm¹²⁾ wird die Photoumwandlung **5** \rightarrow **6** vermutlich durch eine irreversible $\gamma \rightarrow \beta$ -Wasserstoffverschiebung **5** \rightarrow **e**¹³⁾ eingeleitet, der dann direkte Cyclisierung von **e** zu **6** folgt. In wässrig saurer bzw. basischer Lösung hingegen tritt dieser Photoprozess nur untergeordnet auf; als dominierende Reaktion wird hier die für Enone vom Typus **5** charakteristische Photoenolisierung [22] **5** \rightarrow **f** bzw. **5** \rightarrow **g** mit nachfolgender Aus-

¹⁰⁾ Vermutlich lässt sich die Bildung von **11** im Sinne der Reaktionsfolge **5** \rightarrow **c** \rightarrow **d** deuten; wird **5** im Dunkeln mit Säure behandelt, so entsteht **11** in hoher Ausbeute.

Schema 9

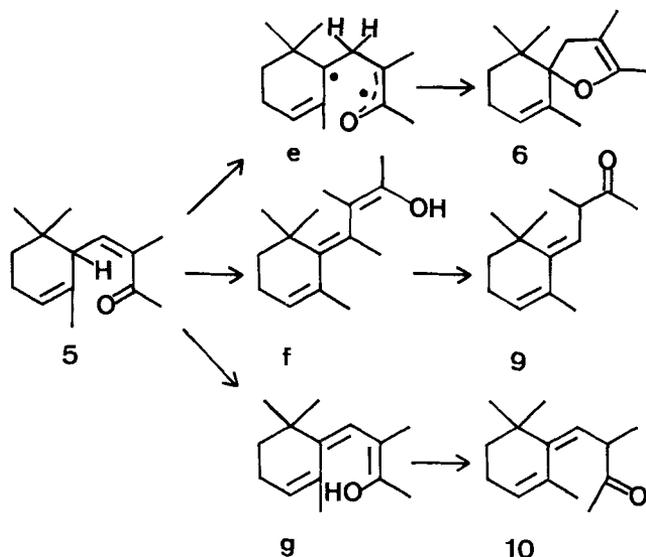


¹¹⁾ Bei der Überprüfung der Photoisomerisierung **1** \rightarrow **2** \rightarrow **3** konnten weder die Bildung des Dihydrofurans **16** noch die eines Epoxids vom Typ **7** nachgewiesen werden.

¹²⁾ Unter diesen Bestrahlungsbedingungen wird die Folgereaktion **6** \rightarrow **7** nicht beobachtet.

¹³⁾ Es sei hier auf die Möglichkeit verwiesen, dass diese Wasserstoffverschiebung durch einen konformativen Effekt der zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylgruppe auf das angeregte Enon **5** verursacht sein könnte; über mögliche Verdrillungen des Enonchromophors im Tripletzustand um die $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -Achse s. [20] [21].

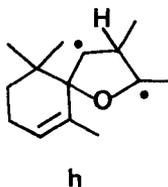
Schema 10



bildung der gesättigten Ketone **9** und **10** beobachtet¹⁴). Es wurde gezeigt, dass der ausgeprägte Lösungsmittelleffekt bei der Photolyse von **4** bzw. **5** nicht durch eine Dunkelreaktion mit dem Lösungsmittel hervorgerufen wird¹⁵). Hingegen ist es denkbar, dass dieser Effekt infolge der Solvatation der Ketone auftritt. Aufgrund der polarisierenden Eigenschaften der Lösungsmittel könnten die Ketone im Grundzustand verschiedene Konformationen einnehmen: so würde z.B. **5** in neutraler Lösung in einer die Photoenolisierung einschränkenden, in saurer bzw. basischer wässriger Lösung hingegen eine die 1,5-Wasserstoffübertragung begünstigende Konformation vorliegen¹⁶).

¹⁴) Wie Nachbestrahlungen (s. exper. Teil) zeigen, kann die Möglichkeit einer Bildung von **6** aus **9** bzw. **10** über die Zwischenstufe **h** ausgeschlossen werden.

Schema 11

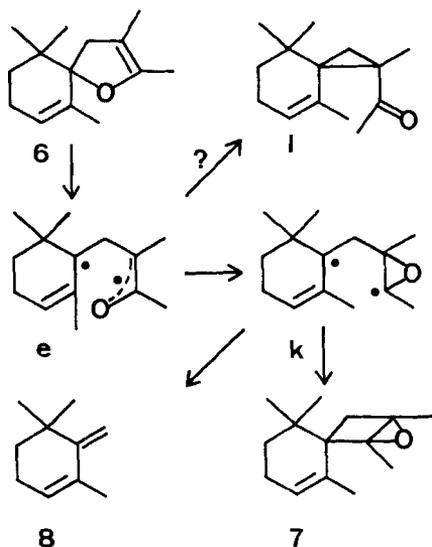


¹⁵) Das (*E*)-Keton **4** wie auch das (*Z*)-Isomer **5** zeigten in neutraler, wässrig-saurer wie auch basischer Äthanollösung nahezu unveränderte UV.-Absorption (s. exper. Teil), und im Dunkeln aufbewahrt, saure wie auch basische Lösungen von **4** lagen nach 48 Std. unverändert vor.

¹⁶) Diese Deutung setzt voraus, dass **5** im Grundzustand tatsächlich eine Konformation einnehmen kann, die eine 1,5-Wasserstoffübertragung erlauben würde. Dies wurde durch den folgenden Modellversuch wahrscheinlich gemacht: die kürzlich beschriebene Oxydation von α , (*Z*)-Jonol (**30**) mit Blei(IV)-acetat [23] wurde auf den methylhomologen Alkohol **31** über-

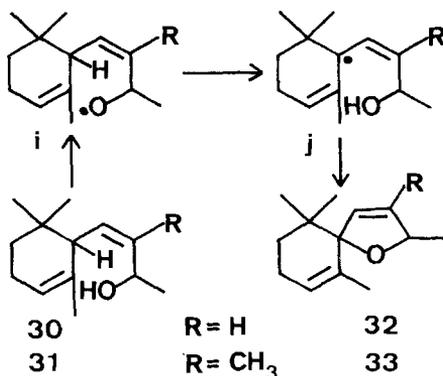
Wie Nachbestrahlungsversuche in neutralen Lösungsmitteln zeigen, ist das Dihydrofuran **6** im Wellenlängenbereich 245–310 nm instabil und liefert mit Licht von 254 nm das Epoxid **7** sowie das Fragmentierungsprodukt **8**. Eine einfache Erklärung der Bildung von **7** und **8** ergäbe sich aus der Spaltung von **6** zum Zwischenprodukt **e**, welches über das 1,4-Diradikal **k** in **7** und **8** übergehen könnte¹⁷⁾. Photochemische

Schema 13



- ¹⁶⁾ tragen. Wie bei **30**, welches **32** lieferte, wurde auch bei der Oxydation von **31** über eine 1,5-Wasserstoffübertragung (**i** → **j**) und nachfolgender Cyclisierung die Verbindung **33** (40%), ein Doppelbindungsisomer des spirocyclischen Äthers **6**, gebildet.

Schema 12



- ¹⁷⁾ Die Bildung und die Eigenschaften des für die Reaktion **5** → **6** und **6** → **7** formal gleichen Zwischenproduktes **e** scheinen wellenlängenabhängig zu sein: bei der Bestrahlung von **5** mit Licht ≥ 327 nm wird **7** nicht gebildet; es fällt jedoch bei der Photolyse von **6** mit Licht von 245–310 nm an.

Dihydrofuranspaltungen vom Typ **6** → **e** sind aus der Literatur wohlbekannt [24] [25], doch wird stets als deren Folgereaktion die Bildung von α -Cyclopropylketonen des Typs **1** beobachtet. Diese Reaktionsvariante wird bei **6** offensichtlich zugunsten der Reaktion **6** → **k** unterdrückt.

In der Gegenüberstellung der Photoreaktionen von **4** mit den bekannten Photoisomerisierungen des α ,(*E*)-Jonons (**1**) wurde gezeigt, dass *der Einfluss der zusätzlichen Methylgruppe im Enonchromophor von 4 in vielfältiger Weise zur Geltung kommen kann, sich aber vorläufig noch nicht eindeutig interpretieren lässt*. Die photochemischen Umwandlungen von **4** in neutralen bzw. wässrig sauren oder basischen Lösungsmitteln stellen *präparativ brauchbare photochemische Prozesse dar, deren Ablauf spezifisch durch die Wahl des Lösungsmittels festgelegt werden kann*.

Die ETHZ-Gruppe dankt dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* sowie der *Ciba-Geigy AG*, Basel, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen, vgl. [26].

Bemerkungen zu den Bestrahlungsversuchen. Versuchsordnung A: Die Probelösungen wurden in Pyrex- oder Quarzampullen über einen dreifachen Gefrier- und Tauzyklus im Hochvakuum bei 10^{-5} Torr entgast und die Ampullen im Vakuum abgeschmolzen. Die Proben wurden auf einem Drehteller in äquidistanter Anordnung zur Lichtquelle unter magnetischem Rühren bestrahlt. Der Verlauf der Bestrahlungen wurde gas-chromatographisch (GC-Analyse) verfolgt. Folgende Lichtfilter wurden verwendet:

Filter A: Aceton [Absorption bei nm: 320 (100%), 327 (50%), 334 (0%)];

Filter B: Eine Lösung von 750 g Natriumbromid und 8 g Bleinitrat in 1 l Wasser [27] [Absorption bei nm: 340 (100%), 345 (75%), 350 (32%), 355 (15%), 360 (6%)].

Zur Anwendung kamen folgende Lichtquellen:

Lampe A: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15/32 der *Quarzlampen GmbH, Hanau*.

Lampe B: Hg-Hochdruckbrenner HP-T 250 der *Philips AG, Eindhoven*.

Lampe C: Hg-Mitteldruckbrenner QM 125 der *MEDA-Licht AG, Basel*.

Lampe D: Hg-Hochdruckbrenner HPK-125 W der *Philips AG, Eindhoven*.

Die Quantenausbeuten wurden elektronisch¹⁸⁾ [28] bestimmt.

A. UV.-Bestrahlungen

1. Photolysen von Iso-methyl- α ,(*E*)-Jonons (4**).** – *Photolysen mit nahezu monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm* (Lampe A; Quarzgefäß; GC-Analyse):

1.1. Es wurden 200 ml einer 0,053M Lösung von **4** in Pentan bestrahlt. Nach 30 Min. betrug der Anteil von **4** am Produktengemisch 80%, der des (*Z*)-Isomers **5** 7%; nach 6 Std. Bestrahlungsdauer lag **4** zu 55%, **5** zu 38% vor; als weiteres Photoprodukt wurde das Dihydrofuran **6** (1%) nachgewiesen. Nach 10stdg. Belichtungsdauer betragen die Produktenanteile für **4** 23%, für **5** 64% und für **6** 2%. Bei einem Edukt-Umsatz von 88% wurde nach 22 Std. der Versuch abgebrochen. In der Photolyselösung wurden als einzige Produkte **4** (12%), **5** (56%) und **6** (2,5%) nachgewiesen.

1.2. 200 ml einer 0,054M Lösung von **4** in Aceton wurden 63 Std. bestrahlt. Nach 45 Std. wies die Photolyselösung eine konstant bleibende Produktenverteilung auf: zu 14% lag **4**, zu 44% **5** neben Spuren von **6** vor; 41% des Gemisches stellten vermutlich Polymere dar, die gas-chromatographisch nicht erfasst wurden.

¹⁸⁾ Wir danken Herrn Professor *K. Schaffner*, Universität Genf, der uns freundlicherweise sein Quantenmeter zur Verfügung stellte; auch Herrn Dr. *J. Gloor*, Universität Genf, sei für seine hilfreiche Unterstützung bei den Messungen gedankt.

1.3. *Photolyse mit dem vollen Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners* ($\lambda \geq 245$ nm): 550 ml einer 0,052M Lösung von **4** in Pentan wurden in einer Umlaufapparatur unter Argon hinter Quarz (Lampe B) bestrahlt. Nach 25 Std. setzte in der Reaktionslösung Polymerenbildung ein. Die Photolyse wurde nach 41 Std. abgebrochen, die Reaktionslösung eingengt und das Rohprodukt über Kieselgel in Pentan/Äther 20:1 chromatographiert. Als einziges Produkt fiel hierbei das Epoxid **7** zu 1,4 g (17%) an.

Der sich aus der gas-chromatographischen Analyse der Bestrahlung ergebende Photolyseverlauf ist aus *Tabelle 2* ersichtlich.

Tabelle 2

Bestrah- lungsdauer t (Std.)	Ausbeuten (in %)				Bestrah- lungsdauer t (Std.)	Ausbeuten (in %)			
	4	5	6	7		4	5	6	7
0	100				6,5	—	11	70	8
0,5	32	48	7		7,5	—	13	88	9
1	14	45	20		8,5	—	10	67	9
1,5	8	39	22	0,8	9,5	—	8	78	6
2	6	31	35	3	10,5	—	7	79	11
2,5	4	25	29	2	11,5	—	5	47	12
3	2,5	19	43	4	14,5	—	5	30	13
3,5	2	16	29	3	17,5	—	4	32	15
4,5	0,8	12	30	4	21,5	—	3,5	27	17
5,5	0,3	10	44	5	25,5	—	3	28	18
					40,5	—	2	23	21

Die angeführten Werte stellen Mittelwerte über drei Messungen dar. Bei der Auswertung der Gas-Chromatogramme wurde eine Eichung vorgenommen.

Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 300 nm (Pyrexfilter):

1.4. 470 ml einer 0,66M Lösung von **4** in Benzol wurden in einer Umlaufapparatur unter Argon 64 Std. mit der Lampe D bestrahlt. Bei einem Eduktumsatz von 77% lagen als einzige Photoprodukte das (*Z*)-Keton **5** zu 97% und das Dihydrofuran **6** zu 3% vor.

1.5. 550 ml einer 0,046M Lösung von **4** in Benzol wurden unter Argon in einer Umlaufapparatur 6 Std. mit der Lampe B bestrahlt (Edukt-Umsatz 97%), die Photolyse Lösung eingedampft und das Rohprodukt über Kieselgel mit Pentan/Äther 20:1 chromatographiert. Aus dem Eluat wurden in der Reihenfolge erhalten: 0,16 g (3%) eines Gemisches unbekannter Kohlenwasserstoffe, 1,57 g (30%) Dihydrofuran **6**, 0,4 g (8%) Epoxid **7**, 1,52 g (29%) (*Z*)-Keton **5** sowie 0,75 g (14%) eines Gemisches von mindestens 5 Komponenten, auf deren Auftrennung verzichtet wurde.

1.6. 550 ml einer 0,046M Lösung von **4** in Pentan wurden unter Argon in einer Umlaufapparatur mit der Lampe B bestrahlt (Edukt-Umsatz nach 1,5 Std. 83%): das (*Z*)-Keton **5** lag zu 70%, das Dihydrofuran **6** zu 6% vor (GC.-Analyse). Nach 14stdg. Bestrahlungsdauer setzte sich das Photoproduktengemisch zu 5% aus **5**, zu 50% aus **6** und zu 8% aus **7** zusammen. Nach 28,5 Std. waren nur noch **6** (36%) und **7** (45%) nachzuweisen.

1.7. 550 ml einer 0,132M Lösung von **4** in 2-Propanol wurden in einer Umlaufapparatur unter Argon 24 Std. mit der Lampe B bestrahlt, die Photolyse Lösung eingengt und das Rohprodukt über Kieselgel in Hexan/Äther 19:1 chromatographiert. Neben 2,9 g Edukt **4** wurden 3,4 g (*Z*)-Keton **5**, 3,4 g Dihydrofuran **6**, 2 g Epoxid **7** und 0,73 g eines nicht weiter untersuchten Gemisches hochpolarer Produkte isoliert (nach Abzug des zurückgewonnenen Eduktes): 28% **5**, 28% **6**, 16% **7** und 6% unbekannte Produkte.

1.8. 20 g (97 mmol) (*E*)-Keton **4** wurden in 250 ml einer 8proz. Lösung von Eisessig in 80proz. Methanol gelöst und das Reaktionsgut 41,75 Std. unter Argon mit der Lampe D bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abgedampft, der Rückstand in Essigester aufgenommen und die Lösung mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser

neutral gewaschen. Nach dem Aufarbeiten fielen 19,8 g Rohprodukt an, aus denen durch Destillation bei 60–95°/0,1 Torr 16,3 g eines Öls erhalten wurden. Die GC.-Analyse des Destillates ergab bzgl. Edukteinwaage 10% Edukt **4**, 23% (Z)-Keton **5**, 2,5% Dihydrofuran **6**, 23% **9**, 29% **10** und 3,5% des bicyclischen Triens **11**.

1.9. 100 g (0,485 mol) **4** wurden in 210 g Dioxan aufgenommen und die Lösung mit 3 g einer 70proz. wässrigen Benzolsulfonsäurelösung versetzt. Nach 100 Std. Bestrahlungsdauer mit der Lampe D wurde die Photolyselösung im Wasserstrahlvakuum eingengt, der Rückstand in Essigester aufgelöst, und die Lösung mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser neutral gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (99,6 g) ergab bei der Destillation (55–80°/0,05 Torr) 85,8 g Belichtungsprodukt. Die GC.-Analyse des Destillates ergab bzgl. Edukteinwaage 4% Edukt **4**, 7% (Z)-Keton **5**, 6% Dihydrofuran **6**, 33% Keton **9**, 30% Keton **10** und 7% bicyclisches Trien **11**.

1.10. 20 g (97 mmol) (E)-Keton **4** wurden in 220 ml Methanol aufgenommen und die Lösung mit 20 ml einer 5proz. wässrigen Natriumcarbonatlösung versetzt: Das hierbei ausgefallene Natriumcarbonat wurde über Cellulosepulver abgetrennt und das Filtrat 30 Std. mit der Lampe D bestrahlt. Die Photolyselösung wurde im Wasserstrahlvakuum eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung mit Essigsäure und Wasser neutral gewaschen. Nach dem Aufarbeiten fielen 20 g Öl an. Man destillierte das Öl bei 70–85°/0,05 Torr und erhielt 13,1 g Belichtungsprodukt. Die GC.-Analyse bzgl. des eingesetzten Edukts **4** ergab folgende Ausbeuten: 1,1% Edukt **4**, 1,3% (Z)-Keton **5**, 36,7% Keton **10**, 19% Keton **9** und 7,2% einer nicht identifizierten Verbindung. Die Bildung des Dihydrofurans **6** sowie des bicyclischen Triens **11** konnte nicht nachgewiesen werden.

1.11. 20 g (97 mmol) (E)-Keton **4** wurden in 225 g Dioxan aufgenommen und die Lösung mit 0,7 ml 10proz. Natronlauge sowie mit 80 ml einer 2,5proz. Natriumcarbonatlösung versetzt. Das trübe Reaktionsgemisch wurde über Cellulosepulver filtriert und das Eluat 56 Std. mit der Lampe D bestrahlt. Die GC.-Analyse der Photolyselösung ergab, in der Reihe, folgende Produkte: 6,7% Edukt **4**, 8,9% Dihydrofuran **6**, 5,8% (Z)-Keton **5**, 32% Keton **10**, 36,2% Keton **9** und 10% einer nicht identifizierten Verbindung. Das bicyclische Trien **11** konnte nicht nachgewiesen werden.

Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 327 nm (Probenmenge: 4 ml; Versuchsanordnung A; Pyrexgefäße; Lichtfilter A; Lampe B):

1.12. Die 0,048M Lösung von **4** in Pentan zeigte nach 1 Std. einen Eduktumsatz von 61%, nach 5 Std. von 78%. Als einziges Produkt wurde Keton **5** gefunden.

1.13. Die Pentanlösung, 0,048M an Keton **4** und 0,047M an Naphthalin, zeigte nach 1 Std. einen Edukt-Umsatz von 66%, nach 5 Std. von 85%. Als einziges Produkt wurde Keton **5** gefunden.

Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 340 nm (Probenmenge: 4 ml; Versuchsanordnung A; Pyrexgefäße; Lichtfilter B; Lampe B):

1.14. Die 0,048M Lösung von **4** in Pentan zeigte nach 3 Std. einen Eduktumsatz von 84%, nach 5 Std. von 90%. Als einziges Produkt wurde Keton **5** gefunden.

1.15. Die Pentanlösung, 0,048M an **4** und 0,049M an Acetophenon zeigte nach 3 Std. einen Edukt-Umsatz von 40%, nach 5 Std. von 60%. Als einziges Produkt wurde Keton **5** gefunden.

(E)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yl)-but-3-en-2-on (**4**). – UV. (Pentan): 229 (15100), 310 (61), 321 (62), 332 Schulter (52), 346 Schulter (33), 361 Schulter (11), Endabsorption bis 385. – UV. (Äthanol): 235 (14845), Endabsorption: nicht strukturiert, 310 (147), 320 (110), 330 (66), 340 (37), 350 (13), 360 (5,2), 375 (0). – UV. (Äthanol, 10proz. an 2NH₂SO₄): 235 (15520), Endabsorption: nicht strukturiert, 310 (164), 320 (118), 330 (68), 340 (36), 350 (15), 360 (65), 375 (0). – UV. (Äthanol, 10proz. an 1NNaOH): 235 (16540), Endabsorption: nicht strukturiert, 310 (168), 320 (116), 330 (70), 340 (37), 350 (16), 360 (5), 370 (2), 390 (0).

Phosphoreszenz: keine.

(Z)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yl)-but-3-en-2-on (**5**). – Sdp. 85°/0,5 Torr.

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,58 H 10,75%

MS.: $m/e = 206$ (10, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 191 (74), 163 (13), 150 (34), 149 (18), 136 (16), 135 (100), 123 (24), 109 (13), 107 (68), 105 (162), 95 (18), 93 (13), 91 (34), 81 (10), 79 (18), 77 (16), 67 (10), 65 (9), 55 (16), 53 (10), 44 (68), 43 (74), 41 (32). – IR.: 3030 m, 2960 s, 2920 s, 2865 s, 2845 s, 1695 s, 1675 m (Schulter), 1620 m, 1472 m, 1450 s, 1438 s, 1385 s, 1362 s, 1348 s, 1308 m, 1281 w, 1269 w, 1206 s, 1190 m, 1140 m, 1329 m, 1108 s, 1088 w, 1075 m, 1028 w, 1005 w, 960 s, 903 w, 885 m, 825 w. – 1H -NMR.: 0,82/s, C(6')–CH₃; 0,90/s, C(6')–CH₃; 1,02–1,64/m, C(5')–H₂; 1,44–1,60/m, C(2')–CH₃, $w^{1/2} = 4$; 1,88–2,12/m, C(4')–H₂; 1,97/d, $J = 2$, C(3)–CH₃; 2,22/s, C(1)–H₃; 3,96/d, $J = 11$, C(1')–H; 5,2–5,42/m, C(4)–H + C(3')–H. – UV. (Pentan): 238 (6900), 314 (66), Endabsorption bis 400. – UV. (Äthanol): 242 (7070), Endabsorption: unstrukturiert 320 (88), 330 (62), 340 (39), 350 (23), 360 (11), 370 (4), 390 (0). – UV. (in Äthanol, 10proz. an 2N H₂SO₄): 242 (7360), Endabsorption: unstrukturiert 320 (115), 330 (86), 340 (37), 350 (21), 360 (11), 370 (5), 390 (0). – UV. (in Äthanol, 10proz. an 1N NaOH): 242 (7660), Endabsorption: unstrukturiert 320 (96), 330 (65), 340 (39), 350 (22), 360 (11), 370 (6), 390 (0).

Phosphoreszenz: keine.

2,3,6,10,10-Pentamethyl-1-oxa-spiro[4.5]deca-2,6-dien (6). – Sdp. 110°/12 Torr.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,34 H 10,78%

MS.: $m/e = 206$ (40, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 191 (44), 150 (61), 149 (16), 136 (14), 135 (82), 123 (15), 122 (24), 121 (21), 107 (100), 105 (22), 95 (17), 93 (21), 91 (34), 79 (23), 77 (20), 69 (14), 67 (14), 65 (11), 55 (21), 53 (14), 43 (80). – IR.: 3040 w, 2975 s, 2925 s, 2885 s, 2862 s, 2750 w, 1717 s, 1480 m, 1458 s, 1444 s, 1440 s, 1390 s, 1380 m (Schulter), 1368 m, 1353 w, 1342 w, 1320 w, 1246 s, 1226 s, 1215 s, 1160 m, 1143 m, 1135 m (Schulter), 1102 w, 1088 w, 1075 m, 1063 m, 1040 m, 1025 w, 1005 s, 982 m, 972 s, 945 s, 920 m, 912 w (Schulter), 845 w. – 1H -NMR.: 0,86/s, C(10)–CH₃; 0,96/s, C(10)–CH₃; 1,28–1,54/m, C(9)–H₂; 1,50–1,57/m, CH₃, $w^{1/2} = 3$; 1,57–1,72/m, zwei CH₃, $w^{1/2} = 8$; 1,80–2,20/m, C(8)–H₂; 2,42/AB-System, $\nu_A = 2,58$ und $\nu_B = 2,26$, $J = 16$; 5,18/m, C(7)–H, $w^{1/2} = 8$.

^{13}C -NMR. (C_6D_6)¹⁹: 11,07/CH₃; 11,51/CH₃; 17,98/CH₃; 23,11/C(9); 23,295/CH₃; 33,588/C(8); 36,99/C(10); 43,67/C(4); 88,41/C(5); 101,64/C(2); 121,56/C(7); 139,31/C, vermutlich C(3); 148,170/C, vermutlich C(6). – UV. (n-Pentan): 0,00017 m Lösung weist Endabsorption bis 250 auf; 0,051 M Lösung: 290 (14,8), 300 (5,5), 313 (2,9), auslaufende Endabsorption bis 350.

1,2-Epoxy-1,2,5,9,9-pentamethyl-spiro[3.5]non-5-en (7). – Sdp. 112°/12 Torr.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,57 H 10,73%

MS.: $m/e = 206$ (19, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 191 (47), 178 (42), 173 (14), 163 (44), 150 (32), 149 (23), 137 (17), 136 (34), 135 (76), 133 (19), 132 (11), 123 (13), 122 (19), 121 (82), 119 (17), 108 (15), 107 (83), 105 (40), 95 (14), 93 (47), 91 (55), 81 (16), 79 (36), 77 (34), 69 (19), 67 (21), 65 (17), 57 (19), 55 (32), 53 (23), 43 (100). – IR.: 3035 m, 2970 s, 2935 s, 2890 s, 2855 s, 1475 s (Schulter), 1460 s, 1440 s (Schulter), 1392 s, 1382 s, 1375 s, 1370 s, 1345 w, 1295 w, 1262 m, 1230 m, 1215 m, 1192 s, 1175 m, 1140 w, 1110 m, 1078 s, 1065 m, 1058 m (Schulter), 1040 w, 1020 w, 1002 m, 962 w, 945 w, 925 m, 918 w, 902 w, 850 m. – 1H -NMR.: 0,76/s, C(9)–CH₃; 1,05/s, C(9)–CH₃; 1,29/s, CH₃; 1,42/s, CH₃; 1,25–1,5/m, C(8)–H₂; 1,70–1,77/m, C(5)–CH₃, $w^{1/2} = 5$; 1,82/AB-System, $\nu_A = 1,90$, $\nu_B = 1,74$, $J = 12$, C(3)–H₂; 1,83–2,09/m, C(7)–H₂; 5,45–5,61/m, C(6)–H, $w^{1/2} = 8$; Einstrahlung bei 1,75 führt das m bei 5,45–5,61 in ein t mit $J = 2$ über; strahlt man bei 1,98 ein, so wird das m bei 5,45–5,61 zu einem br. s vereinfacht.

^{13}C -NMR. (CD₃COCD₃)²⁰: 12,6/CH₃ an C(9); 12,8/CH₃ an C(9); 20,4; 23,4; 24,8/CH₃; 27,5; 34,9; 35,7; 36,2; 57,4/quaternäres C; 62,7/quaternäres C; 68,8/quaternäres C; 125,4/C(6); 135,5/C(5). – UV. (Pentan): leer.

(E)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yliden)-butan-2-on (9). – Sdp. 66–70°/0,15 Torr. $C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,75 H 10,67%

MS.: $m/e = 206$ (10, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 191, 171, 163 (100), 148, 135 (34), 121 (41), 107 (97), 91 (27), 83 (19), 69 (78), 55 (29), 43 (53). – IR.: 3025 w (Schulter), 2970 s, 2930 s, 2900 m (Schulter), 2875 m, 2850 m, 1722 s, 1470 m (Schulter), 1455 m, 1445 m, 1385 w, 1375 m, 1365 m, 1352 m,

¹⁹) Für die Aufnahme des Spektrums danken wir Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth und Herrn Dr. K. Müllen, ETHZ.

²⁰) Für die Aufnahme des Spektrums danken wir der Spectrospin AG, Fällanden.

1340 w (Schulter), 1310 w, 1285 w, 1202 m, 1168 m, 1120 w, 1080 w, 1055 w, 1030 w, 1020 w, 970 w, 950 w, 920 w, 895 w, 870 m. — $^1\text{H-NMR.}$: 1,15/d, C(3)— CH_3 , $J = 6$; 1,25/s, C(6')— $(\text{CH}_3)_2$; 1,36–1,58/m, 3-Liniensystem, C(5')— H_2 ; 1,74–1,86/m, C(2')— CH_3 , $w^{1/2} = 3$; 1,94–2,2/m, C(4')— H_2 ; 2,10/s, C(1)— H_3 ; 3,58–3,94/m, 8-Liniensystem, C(3)—H; 5,23/d, $J = 10$, C(4)—H; 5,65/br. t, $J = 4$, C(3')—H. — UV. (n-Pentan): 243 (19800), 250 Schulter (15914), 282 (686), 289 (693), 295 Schulter (641), 305 Schulter (466), 314 Schulter (259).

(Z)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yliden)-butan-2-on (**10**). — Sdp. 50–55°/0,02 Torr. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,43 H 10,70%

MS.: $m/e = 206$ (11, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$), 191, 173, 163 (100), 148, 135 (32), 121 (38), 107 (92), 91 (23), 83 (18), 69 (72), 55 (24), 43 (48). — IR.: 3030 w (Schulter), 2970 s, 2940 s (Schulter), 2925 s, 2880 m, 2855 w, 2842 w, 1720 s, 1465 m (Schulter), 1455 m, 1435 w, 1385 w, 1362 m, 1355 s, 1320 w, 1285 w, 1242 w, 1212 w, 1180 w, 1168 m, 1132 w, 1112 w, 1082 m, 1055 w, 1020 w, 970 w, 940 w, 915 w, 880 w, 860 w, — $^1\text{H-NMR.}$: 1,06/s, C(6')— CH_3 ; 1,08/s, C(6')— CH_3 ; 1,14/d, $J = 6$, C(3)— CH_3 ; 1,36–1,58/m, 4-Liniensystem, C(5')— H_2 ; 1,92–2,28/m, C(4')— H_2 ; 2,04/s, C(2')— CH_3 + C(1)— H_3 ; 3,46–3,82/m, 8-Liniensystem, C(3)—H; 5,10/d, $J = 10$, C(4)—H; 5,48–5,63/m, C(3')—H, $w^{1/2} = 8$; strahlt man bei 3,64 ein, so geht das d bei 1,14 in ein singulettoides Signal über; die Einstrahlung bei 5,1 wandelt das m bei 5,48–5,63 in ein q um mit $J = 6$; strahlt man bei 1,14 ein, so wird das m bei 5,48–5,63 zu einem d mit $J = 10$ vereinfacht. — UV. (Pentan): 242 (18426), 251 Schulter (16150), 283 Schulter (652), 288 (692), 296 (647), 305 Schulter (476), 315 Schulter (224).

3,8,8-Trimethyl-4,9-dimethyliden-bicyclo[3.3.1]non-2-en (**11**).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (188,30) Ber. C 89,29 H 10,70% Gef. C 89,17 H 10,73%

MS.: $m/e = 188$ (35, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{20}$), 172 (39), 158 (4), 145 (14), 132 (97), 119 (100), 118 (50), 105 (17), 91 (31), 77 (15), 69 (18), 65 (8), 53 (8), 41 (38). — IR. (film): 3060 w, 3000 w, 2900 s, 1660 s, 1635 w, 1600 m, 1470 w, 1460 w, 1445 s, 1398 w, 1380 m, 1360 m, 1300 w, 1278 m, 1226 m, 1165 w, 1135 w, 1115 w, 1065 w, 1034 w, 996 w, 957 m, 910 w, 877 s, 846 w, 756 m (Schulter), 730 m. — $^1\text{H-NMR.}$: 0,9/s, C(8)— CH_3 ; 0,96/s, C(8)— CH_3 ; 1,05–1,75/m, C(6)— H_2 + C(7)— H_2 ; 1,85/m, C(3)— CH_3 , $w^{1/2} = 3$; 2,35/d, $J = 6$, C(1)—H; 3,3/m, C(5)—H, $w^{1/2} = 8$; 4,45–4,55/doublettoides m ($J = 2$), 2H; 4,7–4,85/m, 2-Liniensystem, 2H; 5,7/d, $J = 6$, C(2)—H. — UV. (Äthanol): 242 (16700).

2. Photolysen von Iso-methyl- α , (Z)-jonon (5). — Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 245 nm: Es wurden Proben zu je 4 ml in der Versuchsanordnung A in Quarz mit dem vollen Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners (Lampe B) 1 Std. bestrahlt.

2.1. Die 0,048 M Lösung in Pentan wies einen Edukt-Umsatz von 74% auf. Als Photoprodukte lagen zu 3% das (E)-Keton **4**, zu 79% das Dihydrofuran **6** und zu 18% das Epoxid **7** vor.

2.2. Die 0,048 M Lösung in Toluol wies einen Edukt-Umsatz von 71% auf. Als Photoprodukte lagen **4** zu 6%, **6** zu 68% und **7** zu 28% vor.

2.3. Die 0,048 M Lösung in Äther wies einen Edukt-Umsatz von 71% auf. Als Photoprodukte lagen **4** zu 6%, **6** zu 68% und **7** zu 26% vor.

2.4. Die ätherische Lösung, 0,048 M an **5** und 0,0318 M an Phenol, wies einen Edukt-Umsatz von 67% auf. Als Photoprodukte lagen **4** zu 6%, **6** zu 60% und **7** zu 34% vor.

2.5. Die 0,048 M Lösung in Aceton von **5** wies einen Edukt-Umsatz von 38% auf. Als einzige Photoprodukte lagen **4** zu 53%, **6** zu 37% und **7** zu 10% vor.

2.6. Die 0,048 M Lösung in Methanol wies einen Edukt-Umsatz von 57% auf. Als Photoprodukte lagen **4** zu 7%, **6** zu 68% und **7** zu 21% vor.

2.7. Photolyse mit Licht der Wellenlängen ≥ 300 nm (Pyrex; Lampe B): 550 ml einer 0,043 M Lösung von **5** in Benzol wurden unter Argon in einer Umlaufapparatur bestrahlt. Nach 6,5 Std. betrug der Edukt-Umsatz 78%. Als Photoprodukte lagen das (E)-Keton **4** (25%), das Dihydrofuran **6** (63%) und das Epoxid **7** (11%) vor.

2.8. Photolyse mit Licht der Wellenlängen ≥ 327 nm (Probemengen: 4 ml; Lichtfilter A; Versuchsanordnung A; Lampe B). Die 0,024 M Lösung von **5** in Pentan zeigte nach 14 Std. einen Edukt-Umsatz von 17%. Als Photoprodukte lagen das E-Keton **4** (56%) und das Dihydrofuran **6** (44%) vor.

Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 340 nm (Probenmengen: 4 ml; Versuchsanordnung A; Lichtfilter B; Lampe B).

2.9. Die 0,049M Lösung von **5** in Pentan wies nach 3 Std. einen Edukt-Umsatz von 14%, nach 5 Std. von 15% auf. Als einziges Photoprodukt fiel (*E*)-Keton **4** an.

2.10. Die Pentanlösung, 0,048M an **5** und 0,052M an Acetophenon, zeigte nach 3 Std. einen Edukt-Umsatz von 69%, nach 5 Std. von 72%. Als einziges Photoprodukt fiel das (*E*)-Keton **4** an.

2.11. Die Pentanlösung, 0,048M an **5** und 0,048M an Naphthalin, zeigte nach 3 Std. wie auch nach 5 Std. einen Edukt-Umsatz von 14%. Als einziges Photoprodukt fiel **4** an.

3. Photolysen des spirocyclischen Äthers 6. – 3.1. *Photolyse mit nahezu monochromatischem Licht der Wellenlänge 254 nm* (Lampe A; Quarzgefässe). 300 ml einer 0,01M Lösung von **6** in Pentan wurden 82 Std. bis zu einem Edukt-Umsatz von 73% bestrahlt. Die GC.-Analyse ergab die folgende Produktenverteilung: das Edukt **6** lag zu 27%, das Epoxid **7** zu 30%, das Dien **8** [12] zu 22% und ein Gemisch unbekannter Verbindungen zu 5% vor. Diese Produktenverteilung wurde durch säulenchromatographische Auftrennung des Photorohproduktes an Kieselgel [Laufmittelgemisch: Pentan/Äther 19:1] bestätigt.

Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 245 nm (Probenmenge: 4 ml; Versuchsanordnung A; Quarz; Lampe B; Bestrahlungsdauer: 1 Std.; die angegebenen Ausbeuten wurden bzgl. umgesetztem Edukt **6** bestimmt):

3.2. Die 0,024M Lösung in Äther wies einen Edukt-Umsatz von 95% auf, als einziges gas-chromatographisch nachweisbares Produkt war **7** (62%) gebildet worden.

3.3. Die Pentanlösung, 0,024M an **6** und 0,002M an (*E*)-Keton **4** zeigte für **6** einen Edukt-Umsatz von 74%. In der Photolyselösung konnten weder das (*Z*)-Keton **5** noch das (*E*)-Keton **4** nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Epoxid **7** betrug 54%.

3.4. Die 0,024M Acetonlösung von **6** wies einen Edukt-Umsatz von 64% auf. Die Ausbeute an **7**, dem einzigen gas-chromatographisch nachweisbaren Produkt, betrug 21%.

Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 300 nm (Pyrexfilter; Probenmengen: 4 ml; Versuchsanordnung A; Lichtquelle: Lampe B):

3.5. Die 0,051M Lösung von **6** in Pentan lag nach einer Bestrahlungszeit von 84 Std. unverändert vor.

3.6. Die an **6** 0,04M Lösung in Pentan/Benzol 8:2 lag bei einer Bestrahlungsdauer von 84 Std. unverändert vor.

3.7. Die Pentanlösung, 0,051M an **6** und 0,065M an Acetophenon, wies nach 36 Std. völligen Umsatz von **6** bei gleichzeitigem Umsatz des Acetophenons von ca. 90% auf.

3.8. Die Pentanlösung, 0,051M an **6** und 0,023M an Benzophenon, wies nach 36 Std. für **6** völligen Umsatz auf. In der Photolyselösung hatte sich hierbei ein Niederschlag, vermutlich Benzpinakol, gebildet. In den Photolyselösungen der Versuche 3.7. und 3.8. konnte das Epoxid **7** auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

4. Photolysen der Ketone 9 und 10. – *Photolysen mit Licht der Wellenlänge 254 nm* (Lampe A; Quarzgefässe; GC.-Analyse des Reaktionsverlaufes):

4.1. 5 ml einer 0,035M Lösung des Ketons **10** in Pentan wurden 90 Min. bestrahlt. In der Photolyselösung lag **10** zu 95% unverändert vor. 5 ml einer 0,030M Lösung des Ketons **9** in Pentan wurden 30 Min. bestrahlt. Die Photolyselösung wies als Komponenten das Edukt **9** (21%), das Keton **10** (35%) und ein Gemisch nicht identifizierter Produkte (10%) auf.

4.2. 5 ml einer 0,037M Lösung des Ketons **10** in Aceton wurden 60 Min. bestrahlt. Die Photolyselösung wies zu 47% das Edukt **10**, zu 5% das Keton **9** und zu ca. 5% ein Gemisch nicht identifizierter Produkte auf. 5 ml einer 0,035M Lösung des Ketons **9** in Pentan wurden 30 Min. bestrahlt. Der Edukt-Umsatz betrug 89%, die Photolyselösung wies, neben 11% Edukt **9**, das Keton **10** zu 67% und unbekannte Produkte zu 5% auf. Nach einer Bestrahlungsdauer von 60 Min. erhielt man als Produktenverteilung: 0% Edukt **9**, 50% Keton **10** und 5% Gemisch isolierter, aber nicht identifizierter Produkte.

4.3. *Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 300 nm* (Lampe B; Pyrexfilter, Produktanalyse: GC.). 5 ml einer 0,035M Lösung des Ketons **10** in Pentan wurden 5 Std. bestrahlt. Es trat ein Edukt-Umsatz von 79% auf. Neben 5% eines Gemisches unbekannter Produkte konnten gaschromatographisch keine weiteren Photoprodukte nachgewiesen werden.

4.4. 5 ml einer 0,030M Lösung des Ketons **9** in Pentan wurden 30 Min. bestrahlt. Die Photolyse löste 66% Edukt **9** und 44% Isomer **10** auf. Nach der Bestrahlungsdauer von 90 Min. betrug der Anteil von **9** 5%, von **10** 35% und der von unbekanntem Produkt 5%.

4.5. *Photolyse mit Licht der Wellenlängen ≥ 327 nm* (Lampe B; Filter A). Je 5 ml einer 0,033M Lösung der Ketone **9** bzw. **10** in Benzol wurden 1 Std. bestrahlt. In beiden Photolyselösungen lagen die Edukte unverändert vor.

5. Bestimmung der Quantenausbeuten der Photoisomerisierungen durch Licht der Wellenlänge 313 nm [28]. –

5.1. (E) \rightarrow (Z)-Photoisomerisierung von **4**. 3 ml einer 0,01058M Lösung des (E)-Ketons **4** in Pentan wurden in einer Quarzküvette unter Rühren bis zu einem Edukt-Umsatz von 15,56% bestrahlt, wobei die Lösung $1,5 \times 10^{-2}$ Einstein absorbierte. Da **5** als einziges Photoprodukt vorlag, wurde die Quantenausbeute der Bildung von **5** auf die Eduktabnahme bezogen; man ermittelte einen Wert von 0,036 (Quantenausbeute bezogen auf Produktbildung: 0,037).

5.2. *Photoisomerisierung des (Z)-Ketons **5** zum (E)-Keton **4** und zum Dihydrofuran **6***. 3 ml einer 0,0111M Lösung des (Z)-Ketons **5** in Pentan wurden in einer Quarzküvette unter Rühren bis zu einem Edukt-Umsatz von 33,7% bestrahlt, wobei die Lösung 10×10^{-2} Einstein aufnahm. Bei der Bestimmung der Quantenausbeuten bezog man sich auf die Anzahl Mole der gebildeten Produkte (Produktflächen der GC.-Analyse). Die Quantenausbeute der Bildung des (E)-Ketons **4** betrug 0,0045, diejenige der Dihydrofuranbildung 0,0039.

6. Photolysen des Iso-methyl- β , (E)-jonons (**14**). –

6.1. *Photolyse mit Licht der Wellenlängen ≥ 254 nm* (Lampe D; Quarzgefäß): 250 ml einer 0,566M Lösung von **14** [15] in Benzol wurden 32 Std. unter Argon bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde im Wasserstrahlvakuum eingengt und das Rohprodukt (28 g) bei 60–70°/0,05 Torr destilliert. Die GC.-Analyse des Destillates ergab bzgl. der Edukteinwaage für die einzelnen Komponenten folgende Ausbeuten: Das Edukt **14** lag zu 28,2% vor, der bicyclische Enoläther **15** war zu 50% und zwei nicht identifizierte Nebenprodukte zu 1% bzw. 6,5% gebildet worden. Der Substanzverlust bei der Aufarbeitung betrug 13,4%.

6.2. *Photolysen mit Licht der Wellenlängen ≥ 300 nm* (Pyrexfilter; Lampe B; Produktanalyse: GC.): 550 ml einer 0,045M Lösung des Ketons **14** in Benzol wurden in einer Umlaufapparatur unter Argon bestrahlt. Nach 4 Std. blieb die Zusammensetzung der Photolyse Lösung auch bei fortgesetzter Bestrahlung konstant: der Äther **15** lag zu 65% und das Edukt **14** zu 32% vor. Wurde eine 0,06M Lösung des Ketons **14** in Pentan unter gleichen Bedingungen bestrahlt, so erhielt man nach 3 Std. eine Reaktionslösung, die zu 68% den Äther **15** und zu 30% das Keton **14** enthielt.

1,3,4,7,7-Pentamethyl-2-oxa-bicyclo[4.4.0]deca-3,5-dien (**15**). Das Präparat wies zu circa 20% eine nicht abtrennbare Verunreinigung durch eine isomere Carbonylverbindung auf. In Analogie [8] zur Norverbindung **13** liegt vermutlich **15** in thermischem Gleichgewicht mit Iso-methyl- β (Z)-jonon vor.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,40 H 10,60%

MS.: $m/e = 206$ (4, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 197 (100), 176 (5), 163 (8), 149 (12), 135 (10), 123 (10), 107 (10), 91 (12), 77 (8), 69 (6), 35 (8), 43 (40), 41 (17). – IR.: 1676 s, 1152 s, 1115 m, 1025 m. – 1H -NMR.: 1,08/s, C(7)–CH₃; 1,15/s, C(7)–CH₃; 1,26/s, C(1)–CH₃; 1,25–2,1/m, C(8)–H₂ + C(9)–H₂ + C(10)–H₂; 1,66/s, geringfügig aufgespalten, CH₃; 1,72/s, geringfügig aufgespalten, CH₃; 5,44/s, C(5)–H.

B. Strukturaufklärung der Produkte

*Cyclisierung von **5** zu **11***. 100 g (0,485 mol) (Z)-Keton **5** wurden in 100 ml Dioxan aufgenommen, die Lösung mit 10 g einer 10proz. wässrigen Benzolsulfonsäurelösung versetzt und hierauf unter Rühren 6 Std. auf 90° erwärmt. Das Reaktionsgut wurde über Nacht bei RT. stehen ge-

lassen, mit 300 ml Wasser verdünnt, mit Äther (2×200 ml) extrahiert und die Ätherphase neutral gewaschen. Nach dem Aufarbeiten wurden 92 g rohes Trien **11** erhalten. Die Destillation im Hochvakuum und nachfolgende fraktionierte Destillation durch eine 60 cm lange *Vigreux*-Kolonnen ergab 46 g (50,5%) analytisch reines bicyclisches Trien **11**.

CrO₃-Oxydation von 6. Das Gemisch von **6** g CrO₃ in 50 ml abs. Methylenchlorid und 9 ml Pyridin wurde 15 Min. bei RT. gerührt und mit der Lösung von 700 mg (3,39 mmol) **6** in 25 ml abs. Methylenchlorid versetzt. Man rührte 17 Std. bei RT., verdünnte sodann mit viel Äther und saugte das Reaktionsgut über Celit ab. Das Filtrat wurde 3mal mit 2N NaOH, 2mal mit 1N HCl und einmal mit Wasser gewaschen. Nach dem Aufarbeiten fielen 432 mg eines Rohgemisches an, welches über Kieselgel in Chloroform/Äther 10:1 chromatographiert wurde und 160 mg (23%) **19**, 30 mg **20** (4%) und 30 mg **21** (5%) ergab.

3,6,10,10-Tetramethyl-2-oxo-1-oxa-spiro[4.5]deca-3,4-dien (19). – Smp. 79–80° (aus Hexan).

C₁₃H₁₈O₂ (206,27) Ber. C 75,69 H 8,80% Gef. C 75,52 H 8,74%

MS.: $m/e = 206$ (8, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 191 (noch sichtbar), 164 (12), 151 (13), 150 (100), 122 (58), 108 (11), 107 (67), 94 (12), 91 (11), 79 (20), 77 (11), 69 (12), 53 (10), 41 (12). – IR.: 3030 w, 2965 s, 2920 s, 2880 m (Schulter), 2840 m (Schulter), 1762 s, 1660 w, 1655 w, 1472 w, 1460 w (Schulter), 1450 m, 1434 w, 1385 m, 1378 m, 1365 m, 1315 m, 1280 w (Schulter), 1240 w, 1210 m, 1163 w, 1131 m, 1085 m, 1068 m, 1038 s, 990 s, 972 s, 930 w, 880 m, 860 w, 845 w. – ¹H-NMR.: 0,82/s, C(10)–CH₃; 1,04/s, C(10)–CH₃; 1,38–1,50/m, $w^{1/2} = 5$, C(6)–CH₃; 1,5–1,7/m, C(9)–H₂; 1,92/d, $J = 2$, C(3)–CH₃; 2,0–2,32/m, $w^{1/2} = 16$, C(8)–H₂; 5,50–5,68/m, $w^{1/2} = 8$, C(7)–H; 6,68–6,78/m, vierfach aufgespalten mit $J = 2$, $w^{1/2} = 4$, C(4)–H; strahlt man bei 6,75 ein, so geht das *d* bei 1,92 in ein *s* über. – UV. (n-Pentan): 211 (11600).

3,6,10,10-Tetramethyl-2,8-dioxo-1-oxa-spiro[4.5]deca-3,6-dien (20). – Smp. 115° (aus Hexan/Äther).

C₁₃H₁₆O₃ (220,26) Ber. C 70,89 H 7,32% Gef. C 70,84 H 7,40%

MS.: $m/e = 220$ (noch sichtbar, $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$), 205 (noch sichtbar), 165 (7), 164 (100), 136 (4), 121 (2), 108 (14), 96 (10), 68 (6). – IR.: 3040 w, 2990 w (Schulter), 2970 m, 2940 m (Schulter), 2930 w, 2890 w, 2870 w, 1773 s, 1730 m, 1688 s (Schulter), 1675 s, 1630 m, 1470 w, 1460 w, 1440 m, 1432 m, 1415 w, 1388 w, 1369 m, 1325 m, 1315 m (Schulter), 1300 w, 1260 m, 1215 m, 1130 m, 1065 m, 1040 s, 1032 m, 990 s, 975 w (Schulter), 911 w, 855 w. – ¹H-NMR.: 0,94/s, C(10)–CH₃; 1,20/s, C(10)–CH₃; 1,78/d, $J = 2$, CH₃; 2,04/d, $J = 2$, CH₃; 5,8–6,10/m, $w^{1/2} = 3$, Aufspaltung mit $J = 2$, 1H; 6,99/q, $J = 2$, 1H. – UV. (C₂H₅OH): 224 (27641), 229 Schulter (25948), 235 Schulter (19180), Endabsorption bis 270.

(2,6,6-Trimethyl-3-oxo-cyclohex-1-en-1-yl)-propanon (21). – Smp. 51–52° (GC.-rein).

C₁₂H₁₈O₂ (194,26) Ber. C 74,19 H 9,34% Gef. C 73,98 H 9,33%

MS.: $m/e = 194$ (noch sichtbar, $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 179 (noch sichtbar), 164 (4), 152 (10), 137 (14), 124 (25), 110 (10), 109 (13), 96 (16), 95 (17), 93 (10), 91 (12), 81 (13), 79 (15), 77 (14), 67 (23), 65 (9), 55 (20), 53 (25), 43 (100). – IR.: 2960 s, 2925 m, 2900 m (Schulter), 2860 w, 1730 s, 1720 s (Schulter), 1690 s (Schulter), 1680 s (Schulter), 1675 s, 1618 m, 1468 m, 1448 m (breit), 1420 m, 1385 w (Schulter), 1375 m, 1365 m, 1350 s, 1333 s, 1315 m, 1292 w, 1278 w, 1225 w, 1195 m, 1135 w (Schulter), 1105 w, 1085 w, 1055 m, 1030 w, 1022 w (Schulter), 1005 w, 985 w, 968 w (breit), 878 w. – ¹H-NMR.: 1,08/s, C(6)–(CH₃)₂; 1,60/s, C(2)–CH₃; 1,86/d \times *d*, $J_1 = 8$, $J_2 = 6$, C(5')–H₂; 2,18/s, C(1)–H₂; 2,41/d \times *d*, $J_1 = 8$, $J_2 = 6$, C(4')–H₂; 3,34/s, C(3)–H₂. – UV. (n-Pentan): 241 (14994).

Pyrolyse von 6. a) 29,2 mg (0,14 mmol) Dihydrofuran **6** wurden in einem abgeschmolzenen Pyrexrohr 2 Std. im Dunkeln auf 230° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres fand man unzersetztes Edukt **6** vor. b) 10 g (48 mmol) Dihydrofuran **6** wurden in ein mit Quarzringen gefülltes Quarzrohr gegeben. Unter ständigem Durchleiten eines Argonstromes wurde das Rohr auf 450° erhitzt und die mitgeführten Dämpfe in einer Kühlfalle bei – 80° aufgefangen (9 g Kondensat). Die GC.-Analyse des aufgefangenen Produktes zeigte bzgl. der Edukt-Einwaage für die einzelnen aufgetrennten Komponenten folgende Ausbeuten: unverändertes Edukt lag zu 22,5%, Iso-methyl- α , (*E*)-ionon (**4**) zu 8,5%, Iso-methyl- β , (*E*)-jonon (**14**) zu 27,4%, ein Gemisch nicht identifizierter, leichtflüchtiger Spaltprodukte zu 18% sowie ein Gemisch nicht identifizierter Ketone, die Spuren des α , (*Z*)-Jonons **5** enthielten, zu 13,5% vor.

Reduktive Spaltung von 6. 180 mg (0,87 mmol) **6** wurden in 10 ml Äthylendiamin gelöst, die Lösung mit 200 mg Lithium versetzt und das Reaktionsgut 1 Std. auf 80° erwärmt. Man hydrolysierte das Reaktionsgemisch und arbeitete mit Äther auf. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel in Benzol/Essigester 20:1 chromatographiert und wies als Hauptkomponente 115 mg (63%) des Ketons **18** auf. Die physikalischen Daten von **18** stimmten mit denjenigen (IR., NMR., MS.) des Produkts überein, das bei der Reduktion von **14** mit Triphenylzinnhydrid erhalten worden war [12].

Hydrierung von 6: 3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-yl)-butan-2-on (**17**). 120 mg (0,58 mmol) **6** wurden über 20 mg 5proz. Pd/C in Äthanol bei RT. über Nacht hydriert. Man trennte den Katalysator ab, engte ein, chromatographierte das Rohprodukt an Kieselgel mit Hexan/Äther 10:1 und isolierte 100 mg **17** (82%). 400 mg (1,94 mmol) **4** wurden unter gleichen Bedingungen über Nacht hydriert. Nach dem analogen Aufarbeiten wurde das Rohprodukt destilliert und lieferte 390 mg eines Öls, das mit dem Reaktionsprodukt der Hydrierung von **6** identisch war. Sdp. 70°/0,05 Torr.

$C_{14}H_{26}O$ (210,35) Ber. C 79,93 H 12,46% Gef. C 80,03 H 12,58%

MS.: $m/e = 210$ (noch sichtbar, $M^+/C_{14}H_{26}O$), 177 (noch sichtbar), 138 (39), 123 (26), 95 (15), 85 (20), 83 (31), 82 (13), 72 (100), 69 (55), 67 (17), 57 (37), 55 (46), 43 (75). – IR.: 2965 s, 2932 s, 2875 s, 2860 s (Schulter), 1720 s, 1465 s, 1430 m (Schulter), 1390 m, 1380 m, 1372 m, 1360 s, 1292 w, 1240 w (breit), 1170 m, 1155 m (Schulter), 1110 w, 1085 w, 1050 w, 980 w, 953 w, 940 w (Schulter). – 1H -NMR.: 0,78–2,0/m, 19H; 1,05 und 1,10/2d, C(3)–CH₃, $J = 7$; 2,08/s, C(1)–H₃; 2,20–2,56/m, C(3)–H; strahlt man bei 2,4 ein, so vereinfachen sich die d bei 1,05 und 1,10 zu s . Diesen Spektraldaten zufolge liegt **17** als Gemisch von Stereoisomeren vor.

CrO₃-Oxydation von 7. 1,2 g CrO₃ wurden mit 20 ml abs. Methylenchlorid und 2 ml trockenem Pyridin während 15 Min. bei RT. gerührt und anschliessend mit einer Lösung von 200 mg (0,97 mmol) **7** in 10 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt. Nach 66 Std. wurde mit viel Äther verdünnt, über Celit filtriert und die gelbe Lösung mit 2N NaOH (2 ×), 1N H₂SO₄ (1 ×) und Wasser gewaschen. Nach dem Aufarbeiten erhielt man 140 mg eines Gemisches, aus dem nach der Chromatographie an Kieselgel in Hexan/Aceton 5:1 neben 30 mg nicht umgesetzten **7** 95 mg (45%) **22** isoliert wurden (Sdp.: 126°/1,5 Torr).

1,2-Epoxy-1,2,5,9,9-pentamethyl-spiro[3.5]non-5-en-7-on (**22**).

$C_{14}H_{20}O_2$ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,29 H 9,18%

MS.: $m/e = 220$ (6, $M^+/C_{14}H_{20}O_2$), 205 (35), 187 (6), 178 (15), 177 (26), 164 (43), 163 (48), 162 (16), 149 (28), 137 (12), 136 (35), 135 (52), 123 (23), 122 (100), 121 (53), 119 (18), 109 (13), 108 (18), 107 (36), 105 (16), 95 (13), 93 (59), 91 (40), 83 (11), 79 (21), 77 (41), 69 (18), 67 (14), 65 (18), 57 (17), 55 (25), 53 (15), 43 (70). – IR.: 3038 w, 2970 s, 2929 s, 2890 m, 2860 m, 1678 s, 1620 m, 1468 m, 1451 m, 1442 m, 1415 m, 1390 m, 1375 m, 1370 m, 1335 m, 1305 w, 1278 m, 1260 m, 1232 w, 1220 w, 1205 m, 1190 w, 1175 w, 1125 w, 1100 w, 1070 w breit, 1030 w, 970 w, 955 w, 935 w, 920 w, 912 w, 880 w, 870 w, 848 w. – 1H -NMR.: 0,84/s, CH₃; 1,24/s, CH₃; 1,36/s, CH₃; 1,49/s, CH₃; 2,00/s, C(8)–H₂; 2,04/d, C(5)–CH₃, $J = 2$; 2,13/AB-System, $\nu_A = 2,26$, $\nu_B = 2,00$, $J = 15$, C(3)–H₂; 5,88/br. s, C(6)–H. – UV. (Pentan): 236 (11000).

Reduktive Öffnung des Epoxids 7. a) 150 mg (0,73 mmol) **7** wurden mit 200 mg (5 mmol) LiAlH₄ in 30 ml THF während 60 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Aufarbeiten des Reaktionsgutes chromatographierte man über Kieselgel (Laufmittel Hexan/Aceton 10:1) und erhielt 90 mg nicht umgesetztes **7** (60%) sowie 40 mg **23** (26%). b) 180 mg (0,87 mmol) **7** wurden in 10 ml Äthylendiamin gelöst und anschliessend unter gutem Rühren mit 210 mg Lithium versetzt. Man erwärmte das Reaktionsgut 1 Std. auf 60°; die blauviolette Färbung der Lösung blieb dann beständig. Man hydrolysierte vorsichtig mit 20 ml Wasser, extrahierte die hellgelbe Lösung mit Äther und arbeitete auf. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel in Benzol/Essigsäureäthylester 10:1 chromatographiert, und 105 mg **23** (58%) neben 30 mg (16%) einer nicht weiter untersuchten Fraktion erhalten.

1,2,5,9,9-Pentamethyl-spiro[3.5]non-5-en-2-ol (**23**). – Smp. 74–75° (aus Pentan).

$C_{14}H_{24}O$ (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,61 H 11,52%

MS.: $m/e = 208$ (noch sichtbar, $M^+/C_{14}H_{24}O$), 190 (28), 175 (26), 150 (16), 147 (12), 137 (62), 136 (95), 135 (40), 134 (36), 133 (26), 122 (24), 121 (64), 120 (24), 119 (100), 109 (14), 108 (14),

107 (50), 105 (47), 95 (19), 94 (21), 93 (81), 92 (14), 91 (45), 81 (21), 79 (31), 77 (28), 73 (36), 69 (57), 55 (21), 53 (17), 43 (45). – IR.: 3618 m, 3480 w (br.), 3025 m, 2980 s (Schulter), 2960 s, 2912 s, 2885 s, 2850 m, 2836 m, 1650 w (br.), 1472 m (Schulter), 1460 s (Schulter), 1455 s, 1440 m, 1432 m, 1385 s (Schulter), 1380 s, 1370 m, 1365 s, 1340 m, 1332 m, 1315 m, 1283 w, 1246 m, 1220 m, 1180 m, 1162 m, 1138 m, 1115 m, 1092 m, 1073 m, 1060 m, 1050 m, 1010 w, 998 w, 980 w, 929 s, 869 m. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,76/s, CH_3 ; 0,84/d, $J = 8$, C(1)– CH_3 ; 1,11/s, CH_3 ; 1,24/s, CH_3 ; 1,2–1,5/m, C(8)– H_2 ; 1,60/s, C(2)–OH, wird bei Zugabe von D_2O gelöst; 1,72–1,82/m, C(5)– CH_3 , $w^{1/2} = 5$, 1,63–2,12/m, C(7)– H_2 ; 2,12/AB-System, $\nu_A = 2,23$, $\nu_B = 2,01$, $J = 14$, C(3)– H_2 ; 2,46/q, C(1)–H, $J = 8$ (durch weitreichende Kopplung verbreitert); 5,36–5,52/m, C(6)–H, $w^{1/2} = 8$.

Säurekatalysierte Öffnung des Epoxids 7. 140 mg (0,59 mmol) **7** wurden mit 15 ml einer 0,01 n ätherischen Lösung von *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und während 30 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mehrmals mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, aufgearbeitet und das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Äther 5:1 chromatographiert. Man isolierte 125 mg (89%) **24** (Smp. 68°, sublimiert).

2,5,9,9-Tetramethyl-1-methyliden-spiro[3.5]non-5-en-2-ol (24).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,06 H 10,66%

MS.: $m/e = 206$ (noch sichtbar, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$), 191 (6), 188 (15), 174 (12), 173 (70), 158 (10), 150 (19), 148 (13), 145 (21), 135 (38), 133 (42), 132 (76), 121 (35), 119 (24), 117 (34), 115 (16), 108 (13), 107 (58), 106 (13), 105 (49), 95 (13), 93 (25), 92 (26), 91 (77), 81 (14), 79 (39), 77 (33), 69 (13), 67 (21), 65 (22), 55 (23), 53 (22), 51 (15), 43 (100). – IR.: 3625 m, 3475 w (breit), 3075 w, 3030 m, 2975 s, 2955 s, 2930 s, 2880 s, 2850 s, 1667 m, 1660 w (Schulter), 1480 m (Schulter), 1472 s, 1460 s, 1445 s (Schulter), 1410 m, 1390 s, 1382 s, 1370 s, 1352 m (Schulter), 1348 m, 1338 m, 1283 m, 1222 m, 1192 s, 1170 s, 1120 s, 1085 s, 1048 m, 1008 m, 966 m, 952 m, 938 s, 902 s. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,92/s, C(9)– CH_3 ; 1,02/s, C(9)– CH_3 ; 1,39/s, C(2)– CH_3 ; 1,2–1,6/m, C(8)– H_2 ; 1,60–1,74/m, C(5)– CH_3 , $w^{1/2} = 4$; 1,94/s, C(2)–OH, wird bei Zugabe von D_2O gelöst; 1,84–2,10/m, C(7)– H_2 , $w^{1/2} = 14$; 2,20/s, C(3)– H_2 ; 4,86/s, C(1)–CH; 5,18/s, C(1)–CH; 5,23–5,40/m, C(6)–H, $w^{1/2} = 8$.

Hydrierung von 24. 50 mg (0,242 mmol) **24** wurden über 5 mg PtO_2 (nach Adams) in Essigsäureäthylester bei RT. hydriert. Nach Aufnahme von 6 ml Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert, aufgearbeitet und das Rohprodukt über Kieselgel in Benzol/Essigsäureäthylester 10:1 chromatographiert. Neben 5 mg nicht umgesetztem **24** (10%) isolierte man 38 mg einer Mischfraktion, die der $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zufolge zu etwa 75% aus **23** bestand. Bei der nochmaligen Chromatographie (Laufmittel Methylenchlorid/Methanol 200:1) konnten 7 mg reines **23** erhalten werden.

Epoxidierung von 24 nach der Methode von Sharpless & Michaelson [18]. 210 mg (1,019 mmol) **24** in 5 ml Benzol wurden zum Sieden gebracht und hierauf mit 5 mg Vanadyl-acetyl-acetonat und 0,2 ml einer 80proz. Lösung von *t*-Butylhydroperoxyd versetzt. Nach 12 Std. wurde abgekühlt, mit Benzol verdünnt und vom Katalysator abfiltriert. Nach dem Aufarbeiten und der Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Benzol/Essigsäureäthylester 10:1 erhielt man neben 20 mg nicht umgesetztem **24** 150 mg (70%) **25** (Smp. 72°, sublimiert).

1-Methanoxido-2,5,9,9-tetramethyl-spiro[3.5]non-5-en-2-ol (25).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,36 H 9,89%

MS.: $m/e = 222$ (noch sichtbar, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$), 207 (2), 204 (3), 189 (4), 166 (6), 164 (4), 149 (5), 148 (6), 147 (4), 138 (5), 137 (19), 136 (10), 135 (6), 123 (7), 122 (13), 121 (34), 119 (6), 107 (17), 105 (11), 95 (11), 93 (15), 91 (13), 81 (7), 79 (12), 77 (10), 69 (5), 67 (5), 65 (5), 58 (11), 55 (8), 53 (7), 44 (5), 43 (100). – IR.: 3595 m, 3470 w (breit), 3050 w (Schulter), 3030 m, 2990 s (Schulter), 2970 s, 2925 s, 2880 s (Schulter), 2860 m, 2840 m, 1660 w, 1480 m, 1470 m, 1455 m, 1440 m (Schulter), 1390 s, 1380 s (Schulter), 1375 s, 1368 s, 1342 m, 1315 w, 1285 w, 1222 m (Schulter), 1210 m, 1190 m, 1180 m, 1155 m, 1138 m, 1124 m, 1095 m (Schulter), 1088 s, 1046 m, 1018 w, 1005 w, 992 w, 970 s, 948 s, 940 s, 932 s, 895 w, 886 m, 858 m. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,80/s, C(9)– CH_3 ; 1,18/s, C(9)– CH_3 ; 1,25/s, C(2)– CH_3 ; 1,2–1,5/m, C(8)– H_2 ; 1,73–1,84/m, C(5)– CH_3 , $w^{1/2} = 4$; 1,73–1,96/m, C(7)– H_2 ; 2,06/s, C(2)–OH, wird bei Zugabe von D_2O gelöst; 2,15/AB-System, $\nu_A = 2,25$, $\nu_B = 2,07$, $J = 14$, C(3)– H_2 ; 2,52/AB-System, $\nu_A = 2,65$, $\nu_B = 2,38$, $J = 6$, C(1)– CH_2 ; 5,28–5,45/m, C(6)–H, $w^{1/2} = 8$.

Reduktive Epoxidspaltung von 25. 75 mg (0,34 mmol) **25** und 50 mg (1,2 mmol) LiAlH_4 wurden zusammen in Äther 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Aufarbeiten fielen 78 mg **26** (100%) an. Das rohe Diol **26** schmolz bei 81–83°.

1,2,5,9,9-Pentamethyl-spiro[3.5]non-5-en-1,2-diol (26) – MS.: $m/e = 206$ (noch sichtbar, $M^+ - 18$), 191 (noch sichtbar, $M^+ - 33$), 166 (10), 137 (21), 121 (16), 107 (10), 95 (10), 93 (12), 91 (10), 88 (100), 81 (14), 79 (10), 43 (20). – IR.: 3610 m, 3545 m, 3010 m, 2990 m (Schulter), 2965 s, 2930 s, 2890 m, 2870 m (Schulter), 2840 m, 1480 w, 1458 m, 1432 m, 1383 s, 1375 s (Schulter), 1362 m, 1342 m, 1280 w, 1218 m, 1198 m, 1182 m (Schulter), 1130 m, 1120 m, 1075, m 1058 s, 1035 w, 1008 w, 948 s. – $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3): 0,70/s, C(9)– CH_3 ; 1,18/s, C(9)– CH_3 ; 1,32/s, CH_3 ; 1,34/s, CH_3 ; 1,70–1,85/m, C(5)– CH_3 , $w_{1/2} = 4$; 1,85–2,24/m, C(7)– H_2 ; 2,12/AB-System, $\nu_A = 2,21$, $\nu_B = 2,03$, $J = 14$, C(3)– H_2 ; 2,60 und 2,91/zwei s, werden bei der Zugabe von D_2O gelöst, C(1)–OH + C(2)–OH; 5,38–5,66/m, C(6)–H, $w_{1/2} = 8$.

Spaltung des Diols 26. 500 mg (2,23 mmol) des Diols **26** wurden mit 3,5 g (9,23 mmol) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in 200 ml Pyridin 1 Std. bei RT. stehen gelassen. Anschliessend fügte man die Lösung von 3,5 g Oxalsäure in 35 ml Wasser zu, verdünnte mit viel Äther und filtrierte vom Niederschlag ab. Die organische Phase wurde mehrmals mit 1N H_2SO_4 , anschliessend mit ges. NaHCO_3 -Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Man erhielt 480 mg rohes **27**, welches durch Chromatographie an Kieselgel in Benzol/Essigsäureäthylester 10:1 gereinigt wurde. Es fielen 420 mg **27** (85%) an (Sdp.: 96°/0,05 Torr).

(1-Acetyl-2,6,6-trimethyl-cyclohex-2-en-1-yl)-propanon (27).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (222,32) Ber. C 75,63 H 9,97% Gef. C 75,70 H 9,97%

MS.: $m/e = 222$ (2, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$), 204 (3), 179 (11), 122 (15), 121 (100), 107 (8), 105 (6), 93 (6), 81 (5), 79 (5), 43 (78). – IR.: 3030 m (Schulter), 2970 s, 2930 s, 2890 s, 2870 s (Schulter), 2845 m, 1730 s, 1702 s, 1670 m, 1660 m, 1462 m, 1455 s, 1450 s, 1440 s, 1395 s, 1384 s, 1369 s, 1352 s, 1328 m, 1270 w, 1245 w (Schulter), 1232 w, 1218 w, 1195 s, 1170 s, 1158 s, 1128 m, 1105 w, 1084 m, 1055 m, 1045 w, 1030 w, 960 w, 940 w, 930 w, 920 w. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,90/s, C(6)– CH_3 ; 1,2–1,6/m, C(5)– H_2 ; 1,58–1,71/m, C(2')– CH_3 , $w_{1/2} = 4$; 2,09/s, COCH_3 ; 1,98–2,24/m, C(4)– H_2 ; 2,18/s, COCH_3 ; 2,80/AB-System, $\nu_A = 3,08$, $\nu_B = 2,52$, $J = 17$, COCH_3 ; 5,50–5,70/m, C(3)–H, $w_{1/2} = 7$.

Überführung des Diketons 27 in 28 bzw. 29. 480 mg (2,16 mmol) **27** wurden zusammen mit 2 g Natriummethylat in 50 ml abs. Methanol während 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Man engte das Reaktionsgut ein, gab Wasser hinzu und arbeitete mit Äther auf. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel in Essigsäureäthylester 10:1 chromatographiert und lieferte 410 mg (85%) eines Fünfketons (Smp. 44–45°, sublimiert).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$ (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,22 H 9,83%

MS.: $m/e = 204$ (86, $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}$), 189 (36), 161 (36), 149 (18), 148 (25), 147 (100), 136 (25), 133 (20), 123 (13), 121 (14), 119 (14), 109 (18), 107 (16), 105 (32), 93 (16), 91 (34), 83 (14), 79 (21), 77 (34), 69 (10), 65 (20), 63 (22), 55 (22), 53 (11), 51 (11), 41 (14). – IR.: 3070 w, 3028 w, 2965 s (Schulter), 2875 m, 2855 m, 2840 m, 1706 s (Schulter), 1701 s, 1665 w, 1637 s, 1470 m, 1452 m, 1435 m, 1387 m, 1379 m, 1366 m, 1350 w, 1320 m, 1281 m, 1215 w, 1178 m (Schulter), 1166 m, 1140 m, 1135 m, 1075 w, 1051 w, 1040 w, 1025 w, 1010 w, 995 w, 975 w, 904 w, 849 m. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,79/s, CH_3 ; 0,84/s, CH_3 ; 1,1–1,34/m, CH_2 ; 1,40–1,50/m, CH_3 , $w_{1/2} = 4$; 1,82–2,2/m, CH_2 , $w_{1/2} = 6$; 2,05–2,25/m, CH_3 , $w_{1/2} = 3$; 2,60 und 2,42/AB-System, $J = 17$, durch long-range Kopplung verbreitert, CH_2 ; 5,4–5,55/m, CH, $w_{1/2} = 9$; 5,7–5,85/m, CH, $w_{1/2} = 3$. – UV. (n-Pentan): 218,5 (13900).

Aufgrund der spektroskopischen Daten lässt sich keine Differenzierung zwischen den möglichen Strukturen 4,6,10,10-Tetramethyl-spiro[4.5]deca-3,6-dien-2-on und 3,6,10,10-Tetramethyl-spiro[4.5]deca-2,6-dien-1-on treffen.

200 mg (0,98 mmol) des Cyclisierungsproduktes wurden in 200 ml Propanol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und innerhalb von 20 Min. mit 4,5 g Natrium versetzt. Nachdem sich das Metall völlig gelöst hatte, liess man abkühlen und neutralisierte das Reaktionsgut mit 2N Salzsäure. Man salzte aus, trennte die Alkoholphase ab und extrahierte die wässrige Phase mit Äther. Nach dem Aufarbeiten der organischen Phasen wurde das Reaktionsgut nach dem Verfahren von Brown [19] mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ in Äther oxydiert und das hierbei angefallene Rohprodukt

über Kieselgel in Benzol-Essigsäureäthylester 15:1 chromatographiert. Man erhielt 100 mg (50%) eines gesättigten Fünfringketons. Sdp.: 75–80°/0,3 Torr.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,53 H 10,85%

MS.: m/e = 206 (47, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 191 (15), 188 (6), 173 (10), 163 (20), 150 (38), 149 (100), 138 (22), 137 (13), 136 (12), 121 (61), 109 (15), 107 (23), 105 (16), 94 (12), 93 (33), 91 (23), 82 (25), 79 (26), 77 (13), 69 (26), 67 (13), 55 (19), 53 (13), 43 (16), 41 (36). – IR.: 3030 m, 2960 s, 2920 s, 2870 s, 2840 s, 1740 s (Schulter), 1734 s, 1665 s, 1475 s, 1468 s, 1454 s, 1438 m, 1410 m, 1405 m (Schulter), 1288 s, 1380 s, 1363 s, 1350 m, 1335 s (Schulter), 1315 w, 1288 w, 1272 w, 1236 s, 1218 m (Schulter), 1180 w (Schulter), 1160 m (Schulter), 1143 s, 1128 m, 1115 m, 1092 w, 1075 m, 1040 m (Schulter), 1030 m, 1020 m, 1012 w, 990 w, 965 w (Schulter), 952 w, 936 w, 925 m, 898 w, 885 w. – 1H -NMR.: 0,80 und 0,82 und 0,92/s, 6H; 1,12/zwei d , 3H; 1,46–1,52/ m , $w^{1/2}$ = 5 und 1,52–1,64/ m , $w^{1/2}$ = 4, 3H; 1,32–1,84/ m , 2H; 1,64–2,58/ m , 7H; 5,28–5,52/zwei übe. lagerte br. m , 1H.

Den spektroskopischen Daten zufolge kann dem Keton die Struktur von 3,6,10,10-Tetramethyl-spiro[4.5]dec-6-en-1-on (28) wie auch von 4,6,10,10-Tetramethyl-spiro[4.5]dec-6-en-2-on (29) zugeordnet werden.

C. Diverses.

Darstellung von (Z)-3-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-cyclo-hex-2'-en-1'-yl)-but-3-en-2-ol (31). 1,998 g (9,69 mmol) (*E*)-Keton **5** wurden in 30 ml Methanol aufgenommen, und zur Lösung von 1 g (26 mmol) Natriumborhydrid in 20 ml Methanol getropft. Man rührte das Reaktionsgut über Nacht bei RT., engte ein und nahm den Rückstand in Äther auf. Nach dem Waschen mit ges. wässriger NaCl-Lösung arbeitete man auf. Als Rohprodukt fiel ein farbloses Öl an, das bei 75–78°/0,03 Torr destillierte und 1,889 g (94%) Alkohol **31** ergab.

$C_{14}H_{24}O$ (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,81 H 11,55%

MS.: m/e = 208 (1, $M^+/C_{14}H_{24}O$), 190 (33), 175 (17), 152 (23), 137 (18), 134 (32), 123 (12), 121 (14), 120 (11), 119 (57), 110 (11), 109 (100), 108 (17), 107 (31), 105 (14), 95 (12), 94 (10), 93 (22), 91 (26), 81 (50), 80 (11), 79 (16), 77 (15), 72 (14), 69 (12), 68 (15), 67 (19), 55 (23), 53 (11), 43 (61), 41 (37). – IR.: 3630 m, 3500 w (breit), 3035 m, 2975 s, 2930 s, 2890 s, 2870 s, 2850 s (Schulter), 1472 m, 1460 m (Schulter), 1452 s, 1438 s, 1385 s, 1380 s, 1365 m, 1348 w, 1305 w, 1250 s, 1205 w, 1190 w, 1137 w, 1090 s, 1075 m, 1058 s, 1030 s, 1015 m, 985 w, 968 w, 905 m, 895 s, 875 m. – 1H -NMR.: 0,78/s, und 0,84/s und 0,89/s und 0,92/s, $C(6')-CH_3$, 1,25/ d , $C(1)-H_3$, J = 7; 1,45/s und 1,49/s, $C(2)-OH$, wird bei der Zugabe von D_2O gelöst; 1,54–1,57 und 1,57–1,66/ m , $C(2')-CH_3$; 1,74/s und 1,76/s, $C(3)-CH_3$; 1,84–2,15/ m , $C(4')-H_2$; 2,5/ d , $C(1')-H$, J = 12; 4,83/ q , $C(2)-H$, J = 7, überlagert von d bei 4,78, J = 12, $C(4)-H$; 5,2–5,4/singulettoides m , $C(3')-H$, $w^{1/2}$ = 8; strahlt man bei 5,3 ein, so wird das m bei 1,45–1,57 und 1,57–1,66 stark vereinfacht; strahlt man bei 4,78 ein, so resultiert aus dem d bei 2,5 ein s ; bei der Einstrahlung bei 1,25 wandelt sich das q bei 4,83 in ein s um; den NMR.-Daten zufolge liegt **31** als Gemisch von Stereoisomeren vor. – UV. (Pentan): Endabsorption bis 220 nm.

Blei(IV)-acetat-oxidation von 31. 40,8 g (92 mmol) Blei(IV)-acetat wurden zusammen mit 5 g Natriumcarbonat in 500 ml Benzol vorgelegt, und das Reaktionsgemisch 20 Min. unter Rückfluss erhitzt. Man liess auf 60° abkühlen und trug die Lösung von 5,887 g (28 mmol) des Alkohols **31** in 10 ml Benzol ein. Das Reaktionsgut wurde 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung, die auf KJ-Papier positiv reagierte, wurde abdekantiert, und der Rückstand mit Benzol ausgewaschen. Nach dem Aufarbeiten der Benzolphasen fiel ein rotbraunes Öl an, das an Kieselgel in Pentan/Äther 9:1 säulenchromatographisch in eine Ätherfraktion und eine Acetatfraktion aufgetrennt wurde. Die Ätherfraktion enthielt 2,45 g Spiroäther **33**. Die hochpolare und stark viskose Acetatfraktion (2,12 g) stellte ein Gemisch aus mindestens 9 unbekanntem Produkten dar (GC.-Analyse). Bei einem 100proz. Edukt-Umsatz betrug die Ausbeute an **33** 42%.

2,3,6,10,10-Pentamethyl-1-oxa-spiro[4.5]deca-3,6-dien (**33**). – Sdp. 80°/0,9 Torr.

$C_{14}H_{22}O$ (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,01 H 10,69%

MS.: m/e = 206 (1, $M^+/C_{14}H_{22}O$), 191 (2), 151 (19), 150 (100), 136 (9), 135 (79), 107 (34), 91 (16), 79 (8), 77 (7), 53 (7), 43 (24), 41 (17). – IR.: 3070 m, 3050 m, 2975 s, 2950 s, 2920 s, 2890 s (Schulter), 2880 s, 2845 s, 2830 s (Schulter), 2780 w (Schulter), 1675 m, 1478 m, 1455 s, 1440 s, 1382 s,

1369 s, 1361 m, 1345 m, 1322 w, 1278 w, 1269 m, 1235 w, 1225 w, 1200 s, 1105 s (Schulter), 1092 s (Schulter), 1085 s, 1065 s, 1040 m, 1030 m, 1010 m, 988 s, 975 w, 910 m, 870 m, 830 m. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,82/s, C(10)– CH_3 ; 0,90/s, C(10)– CH_3 ; 1,24/d, C(2)– CH_3 , $J = 7$; 1,3–1,6/m, C(9)– H_2 überlagert von m bei 1,49–1,59/doublettoid, $J = 2$, C(6)– CH_3 , $w^{1/2} = 6$; 1,63–1,78/doublettoides m , $J = 1$, C(3)– CH_3 ; 1,80–2,10/m, C(8)– H_2 , $w^{1/2} = 15$; 4,5–4,8/schwach strukturiertes q , C(2)– H , $J = 7$; 5,05–5,2/m, C(4)– H überlagert von m bei 5,1–5,28 und von m bei 5,28–5,42/C(7)– H ; strahlt man bei 4,6 ein, so geht das d bei 1,24 in ein s über; die Einstrahlung bei 1,24 hingegen wandelt das q bei 4,4–4,8 in ein br. s um; bei der Einstrahlung im m der C(6)– CH_3 -Gruppe bei 1,53 bilden sich an der Stelle der m bei 5,1–5,28 und 5,28–5,42 zwei t aus; strahlt man bei 5,15 ein, so vereinfacht sich das m der C(3)– CH_3 -Gruppe bei 1,63–1,78 zu einem singulettoiden m ; den NMR.-Daten zufolge liegt **33** als Gemisch von Stereoisomeren bzgl. C(2) vor. – UV. (Pentan): 200 (13520), Endabsorption bis 235.

Die Elementaranalysen wurden z.T. im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Ein Teil der $^1\text{H-NMR.}$ - und MS.-Spektren wurden in der Instrumentalabteilung der ETHZ (Leitung für $^1\text{H-NMR.}$ -Service: Prof. Dr. *J. F. M. Oth*; Leitung für MS.-Service: Prof. Dr. *J. Seibl*) aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 78. Mitteilung: *M. Karvaš, F. Marti, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv. 57*, 1851 (1974).
- [2] *M. G. J. Beets*, in *M. Beidler* Handb. sens. physiol. IV/1, 257, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1971.
- [3] *G. Ohloff*, Fortschr. chem. Forschung **12**, 185 (1969); *Chemie in unserer Zeit* **5**, 114 (1971); *La Recherche* **2**, 1068 (1971).
- [4] *K. E. Kaissling*, siehe [2], S. 351.
- [5] *G. Büchi & N. C. Yang*, *Helv. 38*, 1338 (1955).
- [6] *G. Ohloff*, Riechst., Aromen, Körperpflegem. **22**, 242 (1972).
- [7] *J. Becker & G. Ohloff*, Brit. Pat. 1046989 vom 31. 8. 1966.
- [8] *G. Büchi & N. C. Yang*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2318 (1957).
- [9] *P. de Mayo, J. B. Stothers & R. W. Yip*, *Canad. J. Chemistry* **39**, 2135 (1961).
- [10] *M. Mousseron-Canet, M. Mousseron & P. Legendre*, *Bull. Soc. chim. France* **1967**, 1509.
- [11] *A. van Wageningen & Th. J. de Boer*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **89**, 797 (1970).
- [12] *M. P. Zink & H. R. Wolf*, *Chimia* **28**, 22 (1974); *M. P. Zink, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv. 58* (in Vorbereitung).
- [13] *D. D. Faulk, W. H. Corkern, J. Ookuni & A. Fry*, *J. org. Chemistry* **35**, 1518 (1970).
- [14] *C. Krug, Th. de Boer, H. G. Haring, R. ter Heide & H. Boelens*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **87**, 641 (1968).
- [15] *W. Skorianetz & G. Ohloff*, *Helv. 56*, 2151 (1973).
- [16] *A. Ferro & Y. R. Naves*, *Helv. 57*, 1141 (1974).
- [17] *B. R. von Wartburg & H. R. Wolf*, *Helv. 57*, 916 (1974).
- [18] *K. B. Sharpless & R. C. Michaelson*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 6136 (1973).
- [19] *H. C. Brown, C. P. Garg & K. T. Liu*, *J. org. Chemistry* **36**, 387 (1971).
- [20] *J. J. McCullough, H. Ohorođnyk & D. P. Santry*, *Chem. Commun.* **1969**, 570.
- [21] *A. Devaquet & L. Salem*, *Canad. J. Chemistry* **49**, 977 (1971).
- [22] *R. Noyori, H. Inoue & M. Katō*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 6699 (1970).
- [23] *J. Ehrenfreund, M. P. Zink & H. R. Wolf*, *Helv. 57*, 1098 (1974).
- [24] *P. Scribe, Ch. Nouet & J. Wiemann*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 4375; *P. Scribe, D. Hourdin & J. Wiemann*, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **268 C**, 178 (1969).
- [25] *D. E. McGeer, M. G. Vinje & R. S. McDaniel*, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1417 (1965).
- [26] *B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv. 56*, 1948 (1973).
- [27] *D. Belluš, D. R. Kearns & K. Schaffner*, *Helv. 52*, 971 (1969).
- [28] *W. Amrein, J. Gloor & K. Schaffner*, *Chimia* **28**, 185 (1974).