

## 4. Photochemische Reaktionen

83. Mitteilung [1]

### Verbindungen der 3,4-Dihydrojonon-Reihe als Modelle zur Photochemie $\gamma$ , $\delta$ - bzw. $\delta$ , $\epsilon$ -ungesättigter Ketone und Aldehyde<sup>1) 2)</sup>

von Markus Peter Zink, Hans Richard Wolf, Ernst Peter Müller,  
Wolfhard Bernd Schweizer und Oskar Jeger

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

(9. IX. 1975)

**Compounds of the 3,4-dihydro-ionone series as models for the photochemistry of  $\gamma$ ,  $\delta$ - and  $\delta$ ,  $\epsilon$ -unsaturated ketones and aldehydes.** – *Summary.* The photochemical behaviour of  $\gamma$ ,  $\delta$ - and  $\delta$ ,  $\epsilon$ -unsaturated carbonyl compounds of the dihydro-ionone series has been studied, with special attention to the investigation of oxetane formation *versus* hydrogen abstraction.

UV-irradiation of the dihydro- $\beta$ -ionone compounds with structure **A** (**1**, **7**, **14**, **18**, **24**, **29**) led to isomeric ethers with structures **B** (**2**, **8**, **15**, **19**, **25**, **30**), **C** (**3**, **9**, **16**, **20**, **26**, **31**) and **D** (**4**, **21**, **27**), isomeric bicyclic alcohols with structure **E** (**5**, **10**, **17**, **22**, **28**), and photoreduction products with structure **F** (**6**, **11**, **12**, **13**). Photolysis of dihydro- $\gamma$ -ionone (**32**) gave a complex mixture containing fragmentation product **35**, hydrocarbon **36**,  $\beta$ -ambrinol (**34**), oxetane **33**, as well as dihydro- $\beta$ -ionone (**1**) and three of its photoproducts (**2**, **3**, **5**). The dihydro- $\alpha$ -ionone compounds **37** and **40** gave mixtures of fragmentation products and the oxetanes **38** and **41**. Irradiation of the side-chain homologues **42** and **45** yielded **43**, which photo-cyclizes to **44**. In contrast, 3,4-dihydro-3',4'-dehydro- $\beta$ -ionone (**46**) gave merely the isomeric open-chain triene-ketone **47**.

The structures assigned to the ethers **2**, **3**, **33**, **38** and to the alcohols **5**, **10**, **13** could be confirmed by chemical reactions and mutual interconversions. The structure of the ether **21** had to be established by X-ray analysis, details of which are described.

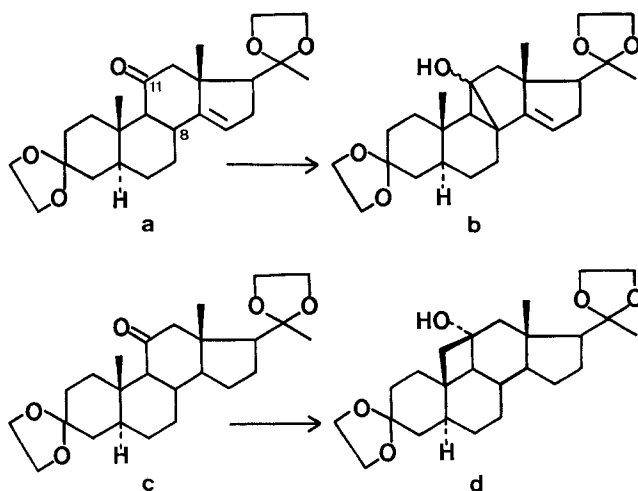
A novel intramolecular hydrogen transfer is involved in formation of ethers **B**. The photocyclization **A**  $\rightarrow$  **D** probably proceeds by addition of the carbonyl-C atom to the double bond (**A**  $\rightarrow$  **h**), followed by methyl (1  $\rightarrow$  2)-shift (**h**  $\rightarrow$  **i**). Process **A**  $\rightarrow$  **h** may also be involved in formation of compounds of type **C** and **E**.

**1. Einführung.** – Die vorliegende Arbeit nimmt ihren Ausgang von der Beobachtung, dass das  $\gamma$ ,  $\delta$ -ungesättigte 11-Oxo-Steroid **a** bei UV.-Bestrahlung Isomerisierung zum 11 $\xi$ -Hydroxy-8,11-cyclo- $\Delta^{14}$ -Steroid **b** erfährt [3]. Alle bisher untersuchten, in den Ringen C/D gesättigten 11-Oxo-Steroide lieferten hingegen 11 $\alpha$ -Hydroxy-11,19-cyclo-Verbindungen (**c**  $\rightarrow$  **d**) [4]. Mechanistisch deutete man die Umwandlung **a**  $\rightarrow$  **b** durch die Annahme einer 1  $\rightarrow$  4-Übertragung des allylischen, axialen  $\beta$ -Wasserstoffatoms von C(8) auf das Carbonylsauerstoffatom an C(11) mit nachfolgender Ausbildung einer C(8)–C(11)-Bindung. Die Gründe für die hohe Selektivität der Reaktion **a**  $\rightarrow$  **b** sind nicht bekannt; sie könnten in einer Aktivierung des allylischen Wasserstoffatoms an C(8) und/oder in einer nicht planaren Anordnung der angeregten Carbonylgruppe liegen, welche die Abstraktion des 8 $\beta$ -Wasserstoffatoms in **a** spezifisch begünstigen könnten.

1) Vgl. M. P. Zink, Diss. ETHZ, Nr. 5498 (1975); auszugsweise vorgetragen an der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lugano am 19. Oktober 1973 [2].

2) Für die Numerierung der in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen siehe Schema 21.

Schema 1

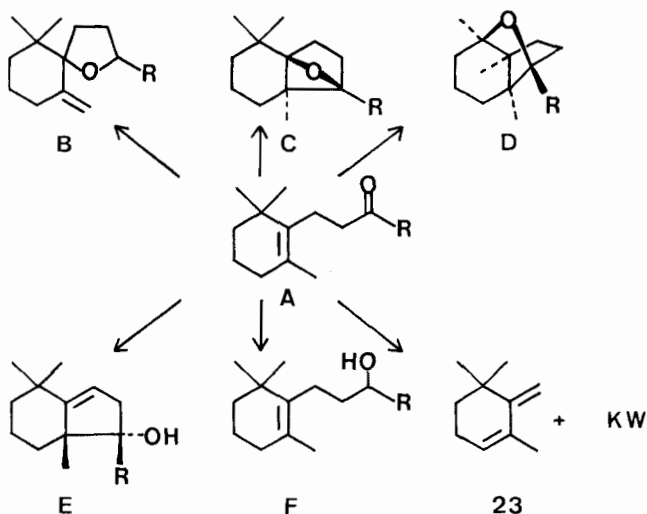


Es schien daher naheliegend, zu überprüfen, ob die Photoreaktion **a** → **b** einen substratspezifischen Einzelfall darstellt oder ob dieser Reaktionstyp auch bei  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen grösserer konformativer Beweglichkeit auftritt. In diesem Zusammenhang wählten wir als Modelle  $\gamma,\delta$ - und  $\delta,\varepsilon$ -ungesättigte Verbindungen des Dihydrojonon-Typs, einer Verbindungsklasse, in der wir kürzlich die Oxydation primärer und sekundärer Alkohole mit Blei(IV)-acetat untersuchten [5]. Ferner berichteten wir in dieser Publikationsreihe über UV.-Bestrahlungen von  $\alpha,\beta$ ;  $\gamma,\delta$ - bzw.  $\alpha,\beta$ ;  $\delta,\varepsilon$ - doppelt ungesättigten Isomethyljononen [6].

**2. Bestrahlungsversuche.** – 2.1. *Photolysen in der Dihydro- $\beta$ -jonon-Reihe* (Edukte der Struktur **A**, s. *Schemata 2* und *3*). Zunächst wurden das Methylketon **1** (Dihydro- $\beta$ -jonon), der  $C_{12}$ -Aldehyd **7** sowie das Phenylketon **18** bestrahlt. Man verwendete das volle Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners ( $\lambda \geq 245$  nm; Quarz), da Bestrahlungsversuche mit durch Pyrex gefiltertem Licht ( $\lambda \geq 280$  nm) sich bei gleicher Produktverteilung präparativ als weniger ergiebig erwiesen. Die Produkte der Photolysen lassen sich in 4 Gruppen ordnen (s. *Schema 2*): man findet im Gemisch nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe u.a. in geringen Mengen das Dien  $C_{10}H_{16}$  der Struktur **23** und Alkane der Bruttoformel  $C_{10}H_{22}$ , mit den Edukten **A** isomere Äther der Strukturen **B**, **C** und **D**, mit **A** isomere Alkohole **E** und Photoreduktionsprodukte der Struktur **F**.

Die in Tabelle 1 für die Bestrahlungen in *n*-Pentan zusammengefassten Ergebnisse lassen eine Abhängigkeit der Produktverteilung von R im Edukt **A** erkennen (R = H,  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ). So wird u.a. nur beim Aldehyd **7** (R = H) das Auftreten von Lösungsmitteladdukten (**12** und **13**) beobachtet. Bei der Photolyse von Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) wie auch des  $C_{12}$ -Aldehyds **7** in *n*-Pentan wurden in kleinen Mengen Alkane der Bruttoformel  $C_{10}H_{22}$  isoliert. Die Bildung dieser Alkane ist vermutlich auf die Dimerisierung von Pentylradikalen zurückzuführen. Da offenbar selbst vom schlech-

Schema 2



<b>A</b>	<b>1</b> R = CH <sub>3</sub>	<b>7</b> R = H	<b>14</b> R = D	<b>18</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>B</b>	<b>2</b> R = CH <sub>3</sub>	<b>8</b> R = H	<b>15</b> R = D	<b>19</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>C</b>	<b>3</b> R = CH <sub>3</sub>	<b>9</b> R = H	<b>16</b> R = D	<b>20</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>D</b>	<b>4</b> R = CH <sub>3</sub>	<b>10</b> R = H	<b>17</b> R = D	<b>21</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>E</b>	<b>5</b> R = CH <sub>3</sub>	<b>11</b> R = H		<b>22</b> R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>F</b>	<b>6</b> R = CH <sub>3</sub>	<b>12</b> R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		
<b>F</b>		<b>13</b> R = HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

Tabelle 1. UV.-Bestrahlungsergebnisse der Verbindungen **1**, **7** und **18**

Edukt	Umsatz (%)	Lösungsmittel	KW-stoffe	Produkte (%)					Lsgm.-addukte
				<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	
<b>1</b>	73	<i>n</i> -Pentan	6	14	43	8	4	5	–
<b>1</b>	63	Propan-2-ol	8	16	15	18	20	11	–
<b>1</b>	75	Toluol	*	7	37	5	27	10	–
<b>7</b>	90	<i>n</i> -Pentan	14	7	14	–	20	4	3
<b>7</b>	90	Propan-2-ol	13	2	2	–	20	14	32
<b>18</b>	86	<i>n</i> -Pentan	1	18	21	15	20	–	–

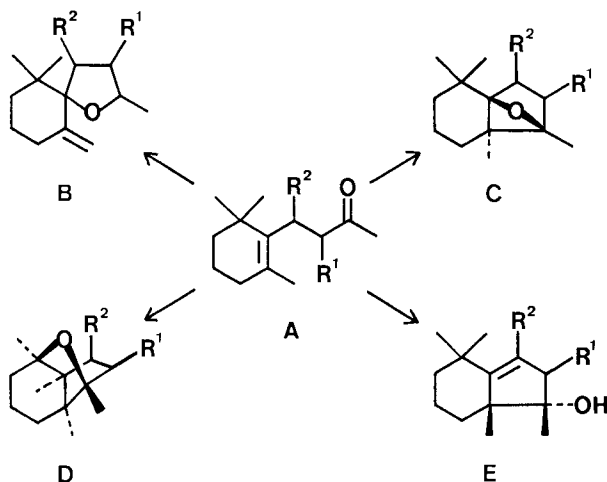
\*) Die Bildung von Kohlenwasserstoffen wurde nicht erfasst.

ten H-Donator *n*-Pentan bei der Photolyse Wasserstoff abstrahiert wird, lag es nahe, **1** und **7** in einem stärkeren H-Donator zu bestrahlen; in Propan-2-ol wurde tatsächlich eine Erhöhung der Ausbeute an Verbindungen vom Typ **E** und **F** beobachtet (s. Tabelle 1).

Die Versuchsreihe wurde mit Methylketonen fortgesetzt, die in der aliphatischen Seitenkette in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe einen Methylsubstituenten auf-

weisen (Ketone **24** und **29**). Die Ergebnisse dieser Bestrahlungen in *n*-Pentan hinter Quarz sind im *Schema 3* zusammengefasst. Photoreduktionsprodukte der Struktur **F** konnten bei beiden Photolysen nicht nachgewiesen werden.

*Schema 3*



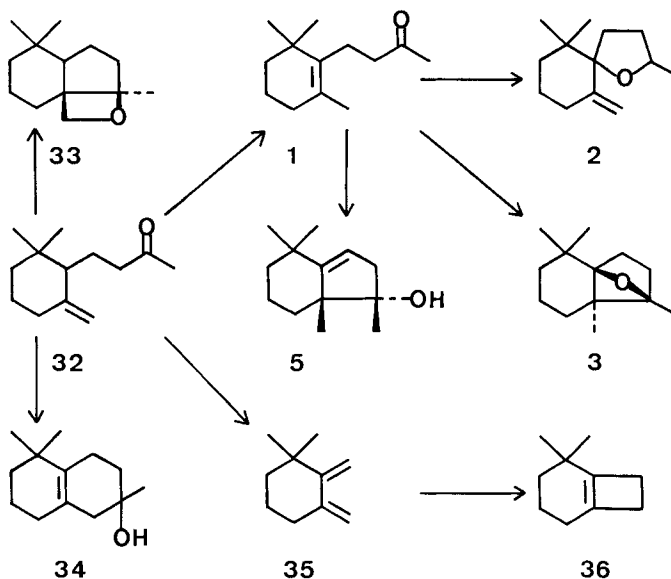
<b>A</b>	<b>24</b> R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = H	<b>29</b> R <sup>1</sup> = H; R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub>
<b>B</b>	<b>25</b> R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = H (11%)	<b>30</b> R <sup>1</sup> = H; R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> (11%)
<b>C</b>	<b>26</b> R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = H (39%)	<b>31</b> R <sup>1</sup> = H; R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub> (78%)
<b>D</b>	<b>27</b> R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = H (10%)	
<b>E</b>	<b>28</b> R <sup>1</sup> = CH <sub>3</sub> ; R <sup>2</sup> = H (1%)	

2.2. *Dihydro-γ-jonon (32)* (s. *Schema 4* und Tab. 2). Das Keton **32**, welches in  $\delta, \epsilon$ -Stellung zur Carbonylgruppe eine exocyclische Doppelbindung aufweist, wurde in *n*-Pentan wie auch in Propan-2-ol hinter Quarz bestrahlt. In beiden Lösungsmitteln beobachtete man die Bildung eines Gemisches von Kohlenwasserstoffen, das neben nicht identifizierten Komponenten überwiegend das Dien **35** [7] und dessen photochemisches Folgeprodukt **36** enthielt. Aus den Photolysegemischen konnten ferner zwei Isomere des Ausgangsmaterials, der bekannte tertiäre Alkohol  $\beta$ -Ambrinol (**34**) [8] und der tricyclische Äther **33** (vgl. auch [9] [10]) isoliert werden. Ausserdem wurden in geringen Mengen Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) und 3 seiner photochemischen Folgeprodukte (**2, 3, 5**) erhalten<sup>3)</sup>.

2.3. *Dihydro- $\alpha$ -jonon (37) und 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yl)-pentan-2-on (40)* (s. *Schema 5*). Mit diesen Verbindungen wählten wir Modelle, die in  $\delta, \epsilon$ -Stellung zur Ketogruppe eine endocyclische, dreifach substituierte Doppelbindung aufweisen. Dihydro- $\alpha$ -jonon (**37**) lieferte bei der Photolyse in *n*-Pentan hinter Quarz bei einem 89proz. Eduktumsatz ein Gemisch aus 80% Dien **23**, 14% des mit **37** isomeren

<sup>3)</sup> Die Gesamtmenge dieser Produkte beträgt ca. 20%; die Bildung von **1** muss auf einen Photoprocess des Dihydro- $\gamma$ -jonons (**32**) zurückgeführt werden, da im verwendeten Edukt **32** das Keton **1** anhand der <sup>1</sup>H-NMR.-Analyse nicht nachgewiesen werden konnte (s. Diskussion 4.2.).

Schema 4

Tabelle 2. UV.-Bestrahlungsergebnisse von Dihydro- $\gamma$ -jonon (32)

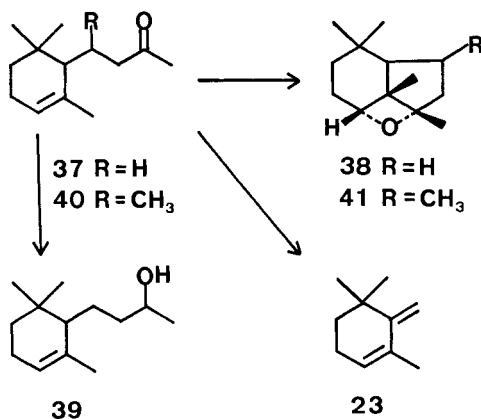
Umsatz (%)	Lösungsmittel	KW-stoffe			Produkte (%)				
			33	34	1	2	3	5	
100	<i>n</i> -Pentan	41	16	6	3	3	10	5	
90	Propan-2-ol	18	25	8	5	3	9	8	

Äthers **38** und 2% Dihydro- $\alpha$ -jonon (**39**). Unter den gleichen Bedingungen wurde bei orientierenden<sup>4)</sup> Bestrahlungsversuchen mit dem in  $\beta$ -Stellung zur Ketogruppe methylierten Keton **40** zu 12% ein Gemisch nicht untersuchter Kohlenwasserstoffe und zu 58% der tricyclische Äther **41** erhalten.

2.4. *Weitere Modelle* (s. Schema 6). Die unter 2.2. und 2.3. untersuchten  $\delta, \epsilon$ -ungesättigten Ketone **32**, **37** und **40** enthalten als gemeinsames Strukturmerkmal am zur Carbonylgruppe  $\gamma$ -ständigen C-Atom ein tertiäres allylisches Wasserstoffatom am Sechsring. Mit den  $\delta, \epsilon$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **42** und **45** wurden Substrate gewählt, die in der um ein C-Atom verlängerten Seitenkette zwei  $\gamma$ -ständige, sekundäre allylisches H-Atome aufweisen. Bei der Photolyse des Aldehyds **42** und des Methylketons **45** in *n*-Pentan hinter Quarz wurden keine Photoisomerisierungen beobachtet. Man konnte in beiden Fällen nur die Bildung des Kohlenwasserstoffs **44** (95% bzw. 84%) nachweisen. Bestrahlte man hingegen das Keton **45** in *n*-Pentan hinter Pyrex, so wurde bei einem Eduktumsatz von 63% zu 80% das

<sup>4)</sup> Das Edukt **40** ist relativ schwer zugänglich, so dass dessen Photolyse nur in kleinem Massstab (s. exper. Teil) durchgeführt wurde.

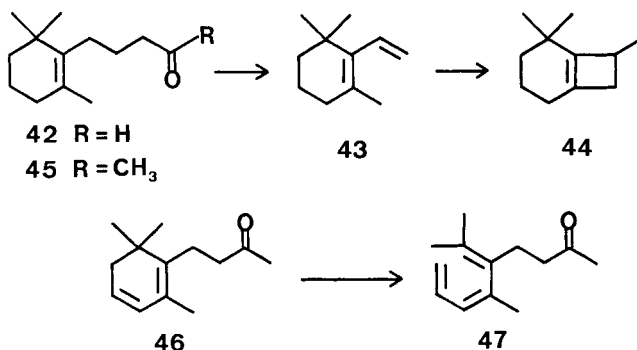
Schema 5



monocyclische Fragmentierungsprodukt **43** erhalten, das bei nachfolgender Bestrahlung hinter Quarz quantitativ zur bicyclischen Verbindung **44** isomerisiert wurde.

Schliesslich wurde 3,4-Dihydro-3',4'-dehydro- $\beta$ -jonon (**46**) [11] [12] bestrahlt, eine Modellverbindung, die in  $\gamma$ -Stellung zur Carbonylgruppe einen homoannularen Dienchromophor aufweist. Die Photolysen von **46** hinter Quarz oder Pyrex führten zur Bildung eines photolabilen Primärproduktes der Struktur **47**. Bei Versuchen mit Licht  $\lambda \geq 327$  nm (Acetonfilter) hingegen beobachtete man unspezifische Eduktabnahme.

Schema 6



**3. Struktur der Photoprodukte.** – Bei der Diskussion der Struktur werden die Photoprodukte mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften (MS., IR., <sup>1</sup>H-NMR., UV.) in Gruppen zusammengefasst und der sie auszeichnende Strukturtyp an Einzelbeispielen untersucht.

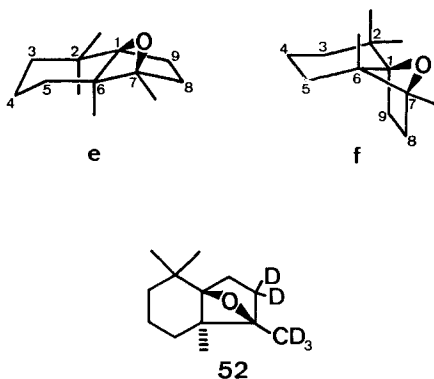
3.1. Äther vom Typ **B** (s. Schemata 2 und 3). Die spirocyclische Struktur **B** der Äther **8**, **15**, **19**, **25** und **30** ergibt sich aus der Analogie ihrer instrumentalanalytischen Daten mit jenen der Verbindung **2**, welche auch aus dem Produktgemisch der

Blei(IV)-acetat-Oxydation von Dihydro- $\beta$ -jonol (**6**) isoliert wurde [5]<sup>5</sup>). In den MS. zeigen diese Äther als gemeinsames Merkmal die Abspaltung zu Fragmenten  $m/e = M^+ - 43$ ,  $M^+ - 56$ ,  $M^+ - 57$  und  $M^+ - 69$ .

Bei den Äthern **2**, **19**, **25** und **30** muss mit dem Auftreten von Diastereomeren gemischen gerechnet werden. Die Bildung des Chiralitätszentrums am C(2) der Äther **B** unterliegt offenbar einer sterischen Kontrolle; in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren von **2**, **19** und **30** konnten keine Hinweise auf Diastereomere gefunden werden. Sollte die Photoreaktion **A**  $\rightarrow$  **B** tatsächlich stereoselektiv verlaufen, so wäre das Auftreten des Isomergemisches **25** auf das zusätzliche Asymmetriezentrum am C(3) zurückzuführen. Bei **30** konnten durch die Methylsubstitution am C(4) bedingte Diastereomere nicht nachgewiesen werden.

3.2. Äther vom Typ **C** (s. Schemata 8 und 9). Der den Photoprodukten **3**, **9**, **16**, **20**, **26** und **31** gemeinsame Strukturtyp **C** wird am Beispiel des Äthers **3** zunächst anhand der Spektraldaten diskutiert. Im IR.-Spektrum von **3** beobachtet man eine starke Ätherbande bei 1080 cm<sup>-1</sup>. Das <sup>13</sup>C-NMR.-Spektrum zeigt das Vorliegen von 4 primären, 5 sekundären und 4 quaternären C-Atomen an; die Lage zweier quaternärer C-Atome lässt auf einen di-tertiären Äther schliessen. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum

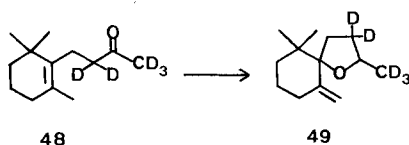
Schema 8



findet man die 4-Methylgruppen von **3** als Singulette bei 0,64/1,00/1,30 und 1,40 ppm. Vergleicht man dieses <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum mit demjenigen der strukturgleichen, pentadeuterierten Verbindung **52**, einem Photoprodukt von **48**, so fehlt das in **3** bei 1,40 ppm auftretende Methylsingulett. Folglich kann in **3** dieses Signal der C(7)-

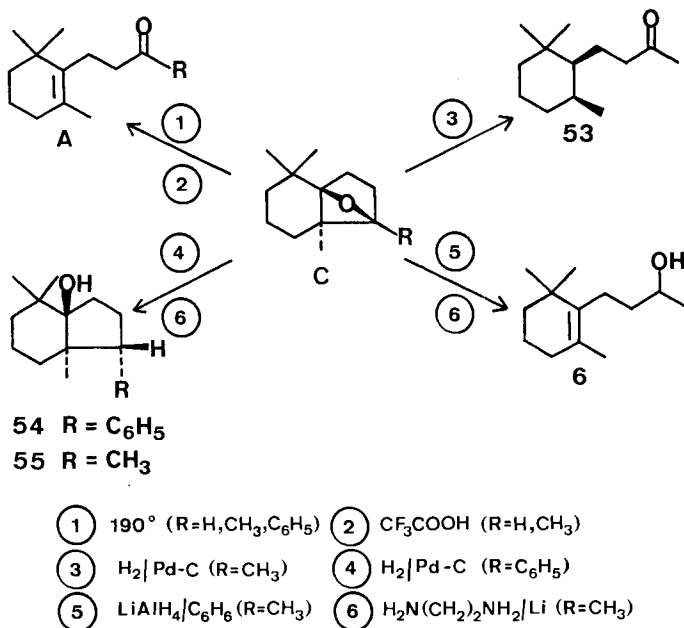
<sup>5</sup>) Der pentadeuterierte Äther **49**, erhalten durch Bestrahlung von Dihydro- $\beta$ -jonon-d<sub>5</sub> (**48**) in *n*-Pentan hinter Quarz, dient neben der Hydrierung von **2** [5] als weiterer Strukturbeleg.

Schema 7



Methylgruppe zugeordnet werden. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** liefert des weiteren einen Hinweis zur Konfiguration: aus der starken Trennung der Methylsignale – zwei erscheinen bei hohem Feld (0,64/1,00 ppm), die beiden anderen bei tieferem Feld (1,30/1,40 ppm) – kann geschlossen werden, dass **3** als Diastereomer **e** vorliegt. Würde der Äther die diastereomere Form **f** aufweisen, so wäre keine so ausgeprägte Trennung der Methylsingulette zu erwarten. Weiterhin sollten bei der Komplexierung mit  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  in **f** die vier Methylsignale in gleichem Ausmasse entschirmt werden; es wird jedoch nur für zwei Methylgruppen eine starke Entschirmung beobachtet. Bei der Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  bis zur Sättigungsgrenze treten bei tiefem Feld vier einzelne Wasserstoffsignale auf (s. exper. Teil). Unter der Voraussetzung, dass der Sechsring von **3** in einer Sesselkonformation vorliegt, dürfen diese Signale den zum Äthersauerstoffatom gerichteten H-Atomen an C(3), C(5), C(8) und C(9) zugeordnet werden. Mit der Struktur **f** kann hingegen diese Entschirmung der 4 Wasserstoffatome nicht erklärt werden. Die Äther der Struktur **C** zeigen in ihren MS. das Fragmentierungsbild der isomeren Edukte. Es war daher anzunehmen, dass diese Äther unter den Aufnahmebedingungen leicht eine elektronenstoss-induzierte oder thermische Isomerisierung zu den monocyclischen Edukten erfahren. Durch Erhitzen im geschlossenen Pyrexrohr auf  $190^\circ$  konnte tatsächlich der thermische Zerfall nachgewiesen werden. Die quantitative Umwandlung der Äther zu den Ausgangs-Carbonylverbindungen wird auch bei Zugabe von katalytischen Mengen  $\text{CF}_3\text{COOH}$  zur  $^1\text{H-NMR}$ -Lösung ( $\text{CCl}_4$ ) beobachtet. Zur weiteren Ableitung der Struktur **C** wurde **3** an Pd/C-Katalysator in Äthanol hydriert, wobei als einziges Produkt *cis*-Tetrahydrojonon (**53**) anfiel. Setzte man hingegen den phenylsubstituierten Äther **20** unter den gleichen Bedingungen um, so wurde nur die Benzylätherbindung geöffnet, wobei

Schema 9

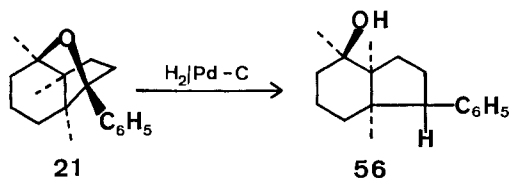




der Alkohol **54** entstand. Versuche, das Photoprodukt **3** reduktiv mit  $\text{LiAlH}_4$  in siedendem Äther oder Tetrahydrofuran zu öffnen, lieferten unverändertes Edukt zurück. In siedendem Benzol hingegen trat mit  $\text{LiAlH}_4$  reduktive Ätherspaltung zu Dihydro- $\beta$ -jonol (**6**) ein. Um eine der Reduktion vorausgehende thermische Isomerisierung ausschliessen zu können, wurde **3** parallel zu diesem Versuch in siedender benzolischer Lösung erhitzt und unverändert zurückgewonnen. Schliesslich wurde **3** mit Lithium in Äthylendiamin reduziert, und als Hauptprodukte Dihydro- $\beta$ -jonol (**6**) und der tertiäre bicyclische Alkohol **55** erhalten. Die für den Alkohol **55** getroffene stereochemische Zuordnung bzgl. der sekundären Methylgruppe am C(7) stützt sich auf  $^1\text{H-NMR}$ -Daten: bei 1,25 ppm erscheint das Dublett der sekundären C(7)-Methylgruppe und bei 2,90 ppm das Sechsliniensystem des C(7)-Wasserstoffatoms. Die Annahme der *trans*-Anordnung der C(7)-Methylgruppe zur C(1)-OH-Gruppe wird, neben der tiefen Lage des C(7)-H im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, auch dadurch gestützt, dass bei der Komplexbildung mit  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  diese Methylgruppe nur wenig entschirmt wird (s. exper. Teil).

3.3. Äther vom Typ **D** (s. Schema 10, Fig. 1 und 2). Aus den spektralanalytischen Daten kann die Struktur der Äther **D** nicht eindeutig abgeleitet werden. Einen starken Hinweis, dass die Äther **4**, **21** und **27** dem gleichen Strukturtyp **D** angehören, gibt das MS.: als gemeinsames Merkmal zeigen diese Verbindungen die Abspaltung zu Fragmenten  $m/e = M^+ - 43$ ,  $M^+ - 58$  und  $M^+ - 85$ . Der charakteristischen Acetonabspaltung ( $M^+ - 58$ ) in **4** entspricht bei **21** die Abspaltung von Acetophenon ( $M^+ - 120$ ) und bei **27** die Abspaltung von Äthyl-methyl-keton ( $M^+ - 72$  bzw.  $m/e = 72$ ). Aus den  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren geht ferner hervor, dass di-tertiäre Äther vorliegen (s. exper. Teil).

Schema 10



Eine chemische Strukturaufklärung wurde dadurch erschwert, dass der Äther **4** sich unter den beim isomeren Äther **3** angewandten Methoden (Thermolyse, Hydrogenolyse, Säurebehandlung, sowie Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw. Lithium in Äthylendiamin) als praktisch inert erwies. Der Äther **21** zeigte sich ebenfalls als thermo- und säurestabil, die Benzylätherbindung konnte jedoch hydrogenolytisch an Pd/C-Katalysator unter Bildung des tertiären Alkohols **56** gespalten werden. Den eindeutigen Strukturbeleg für die gut kristallisierende Verbindung **21** lieferte die nachfolgende Röntgen-Strukturanalyse.

3.3.1. Röntgen-Strukturanalyse von **21**. – 3.3.1.1. *Kristalldaten*: Orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 25,157$ ,  $b = 7,771$ ,  $c = 7,558$  Å;  $V = 1477,6$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $D_x = 1,152$ .

3.3.1.2. *Experimenteller Teil*. Die Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse wurden durch Umkristallisation aus *n*-Pentan erhalten<sup>6)</sup>. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem computer-

gesteuerten *Hilger-Watts* Y 290 Vierkreis-Diffraktometer (Graphitmonochromator,  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung,  $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Von einem  $0,5 \times 0,6 \times 0,4 \text{ mm}$  grossen Kristall wurden die Intensitäten gemessen ( $\omega - 2\theta$  Scan, 1532 symmetrieunabhängige Reflexe bis  $\theta = 25^\circ$ , davon 1361 signifikant ( $I > \sigma(I)$ ) grösser als der Untergrund).

3.3.1.3. *Strukturanalyse und Verfeinerung*. Die Struktur wurde durch direkte Methoden mit dem MULTAN Programm [13] gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Als Gewichtssystem wurden die Reziprokwerte der aus der Zählstatistik erhaltenen Varianzen der  $F_o$  verwendet.

Die Verfeinerung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome ergab einen  $R$ -Faktor von 0,18 (isotrope Temperaturfaktoren) und  $R$  = 0,11 (anisotrope Temperaturfaktoren). Aus einer abschliessend berechneten ( $F_o - F_c$ )-Synthese konnten 16 der 24 Wasserstoffatome herausgelesen werden. Die Lagen der restlichen H-Atome wurden berechnet. Die Verfeinerung sämtlicher Atome reduzierte den  $R$ -Faktor für 1353 Reflexe mit  $F_o > 1,5 \sigma(F_o)$  auf 0,039.

Für die Streufaktoren von C und O wurden die Werte aus den «International Tables of X-Ray Crystallography» [14] verwendet bzw. für die H-Atome die Werte von *Stewart et al.* [15].

3.3.1.4. *Resultate*. Die Atomkoordinaten und Vibrationsparameter sind in Tabelle 3 aufgezeigt; Tabelle 4 enthält Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel zwischen C- und O-Atomen. Wegen ihrer Unzuverlässigkeit wurde darauf verzichtet, die von H-Atomen abhängigen Parameter aufzuführen.

Tabelle 3. *Lagekoordinaten ( $\times 10^4$ ) und anisotrope Vibrationsparameter ( $\times 10^4$ ) für C- und O-Atome (Standardabweichungen in Klammern)*

	X	Y	Z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O	4056(15)	2194(17)	506(17)	551	588	544	-33	75	-3
C(1)	4309(25)	3614(28)	-336(25)	617	762	509	-99	23	123
C(3)	3571(22)	2837(25)	1389(25)	426	583	495	-40	-64	6
C(4)	3167(27)	2862(35)	-144(29)	632	1074	597	-169	-175	141
C(5)	3376(29)	4372(39)	-1276(34)	725	1272	700	-164	-270	358
C(6)	3871(27)	5015(30)	-253(29)	584	769	668	-61	-144	271
C(7)	3696(23)	4766(25)	1687(26)	474	527	684	17	-61	94
C(8)	4140(24)	5147(25)	3014(26)	591	591	647	-71	-74	-38
C(9)	4668(23)	4226(28)	2677(27)	460	747	603	-72	-155	69
C(10)	4799(24)	4112(29)	723(28)	488	792	694	-24	-16	173
C(11)	3212(28)	5842(27)	2270(38)	611	611	1278	129	-13	34
C(12)	4470(36)	2978(40)	-2178(30)	1066	1261	574	-245	194	-1
C(13)	4048(31)	6815(33)	-817(39)	807	898	1144	-53	-103	544
C(1')	3433(21)	1740(23)	2952(24)	424	477	499	-55	-43	-62
C(2')	3707(23)	547(25)	3632(26)	542	534	630	36	86	30
C(3')	3665(26)	-427(28)	5101(29)	697	634	727	29	92	176
C(4')	3178(28)	-251(27)	5921(28)	763	640	609	-64	125	61
C(5')	2620(25)	913(30)	5270(29)	553	800	738	-82	195	-25
C(6')	2942(23)	1902(27)	3800(29)	477	663	709	-1	7	15

3.4. *Alkohole vom Typ E* (s. *Schema 11*). Hinweise zur Struktur der Alkohole **5**, **10**, **17**, **22** und **28** erhält man aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Im Bereich von 2,0–3,4 ppm erscheint für die allylischen Wasserstoffatome ein  $AB$ -System, das durch Kopplung mit dem olefinischen Wasserstoffatom aufgespalten ist. Beim sekundären Alkohol **10** wird der  $A$ -Teil des  $AB$ -Systems durch Kopplung mit dem zum Alkohol geminalen Wasserstoffatom zusätzlich aufgespalten. Dieser Effekt tritt beim mono-deuterierten Alkohol **17**, einem Photoprodukt des Deuterioaldehyds **14**, nicht auf. Einen weiteren Beleg zur Struktur **E** lieferte die Dehydratisierung des tertiären

6) Bei der Umkristallisation trat spontane Racematspaltung ein; durch Animpfen mit einem Teil des zur Röntgen-Strukturanalyse verwendeten Kristalls wurde ein 35,4 mg schwerer Einkristall erhalten  $[[\alpha]_D^{25} = +13,3^\circ$  ( $c = 3,933$ ; Äthanol)].

Tabelle 4. Bindungsabstände (in Å), Bindungswinkel (in Grad) und Torsionswinkel (in Grad) für C- und O-Atome. Standardabweichungen für Bindungslängen und Bindungswinkel in Klammern

O	-C(1)	1.452( 3)	O	-C(3)	1.452( 3)			
C(6)	-C(1)	1.549( 4)	C(1)	-C(10)	1.520( 4)			
C(1)	-C(12)	1.532( 4)	C(4)	-C(3)	1.542( 4)			
C(7)	-C(3)	1.546( 3)	C(3)	-C(1')	1.497( 3)			
C(5)	-C(4)	1.544( 5)	C(6)	-C(5)	1.550( 4)			
C(7)	-C(6)	1.544( 4)	C(6)	-C(13)	1.528( 4)			
C(8)	-C(7)	1.530( 4)	C(7)	-C(11)	1.540( 4)			
C(9)	-C(8)	1.530( 3)	C(9)	-C(10)	1.516( 4)			
C(2')	-C(1')	1.304( 3)	C(6')	-C(1')	1.397( 3)			
C(3')	-C(2')	1.379( 4)	C(4')	-C(3')	1.379( 4)			
C(5')	-C(4')	1.368( 4)	C(6')	-C(5')	1.386( 4)			
C(1)	-O	-C(3)	107.9(2)	O	-C(1)	-C(6)	-C(7)	43.0
O	-C(1)	-C(6)	101.7(2)	O	-C(1)	-C(6)	-C(5)	-62.7
O	-C(1)	-C(10)	107.1(2)	C	-C(1)	-C(10)	-C(9)	-45.9
O	-C(1)	-C(12)	107.8(2)	O	-C(1)	-C(6)	-C(12)	-117.1
C(6)	-C(1)	-C(10)	112.1(2)	C(1)	-C(6)	-C(7)	-C(8)	62.7
C(6)	-C(1)	-C(12)	116.8(3)	C(1)	-C(6)	-C(5)	-C(4)	67.6
C(10)	-C(1)	-C(12)	110.2(3)	C(1)	-C(10)	-C(9)	-C(8)	-43.2
O	-C(3)	-C(4)	104.8(2)	C(11)	-C(1)	-C(6)	-C(12)	-156.1
O	-C(3)	-C(7)	102.9(2)	C(11)	-C(1)	-C(6)	-C(7)	4.0
O	-C(3)	-C(1')	109.1(2)	C(11)	-C(1)	-C(6)	-C(5)	-101.7
C(4)	-C(3)	-C(7)	103.3(2)	C(12)	-C(6)	-C(5)	-C(4)	92.7
C(4)	-C(3)	-C(1')	116.6(2)	C(12)	-C(6)	-C(7)	-C(3)	-43.3
C(7)	-C(3)	-C(1')	118.9(2)	C(12)	-C(6)	-C(7)	-C(8)	75.7
C(3)	-C(4)	-C(5)	101.6(3)	C(12)	-C(6)	-C(7)	-C(13)	137.4
C(4)	-C(5)	-C(6)	104.8(3)	C(6)	-C(7)	-C(3)	-O	51.6
C(1)	-C(6)	-C(5)	108.9(3)	C(6)	-C(7)	-C(3)	-C(4)	-56.4
C(1)	-C(6)	-C(7)	98.6(2)	C(6)	-C(7)	-C(3)	-C(1')	172.4
C(1)	-C(6)	-C(13)	115.1(3)	C(5)	-C(4)	-C(3)	-C(1')	168.4
C(5)	-C(6)	-C(7)	101.7(2)	C(5)	-C(4)	-C(3)	-C(7)	35.9
C(5)	-C(6)	-C(13)	112.9(3)	C(5)	-C(4)	-C(3)	-O	-71.2
C(7)	-C(6)	-C(13)	117.5(3)	C(4)	-C(3)	-O	-C(1)	80.1
C(3)	-C(7)	-C(6)	92.3(2)	C(4)	-C(3)	-C(7)	-C(13)	-55.9
C(3)	-C(7)	-C(8)	115.5(2)	C(4)	-C(3)	-C(7)	-C(8)	-173.2
C(3)	-C(7)	-C(11)	113.9(2)	C(4)	-C(3)	-C(1')	-C(2')	128.7
C(6)	-C(7)	-C(8)	112.9(2)	C(4)	-C(3)	-C(1')	-C(6')	-52.2
C(6)	-C(7)	-C(11)	115.4(2)	C(3)	-C(7)	-C(8)	-C(9)	53.0
C(8)	-C(7)	-C(11)	106.5(2)	C(3)	-O	-C(1)	-C(6)	-9.6
C(7)	-C(8)	-C(9)	115.7(2)	C(3)	-C(7)	-C(6)	-C(5)	55.3
C(8)	-C(9)	-C(10)	112.2(2)	C(3)	-C(7)	-C(6)	-C(1)	-56.2
C(1)	-C(10)	-C(9)	110.5(2)	C(7)	-C(3)	-C	-C(1)	-27.3
C(3)	-C(1')	-C(2')	121.6(2)	C(7)	-C(3)	-C(1')	-C(2')	-106.3
C(3)	-C(1')	-C(6')	121.0(2)	O	-C(3)	-C(1')	-C(2')	11.1
C(2')	-C(1')	-C(6')	117.2(2)	C(7)	-C(6)	-C(3)	-C(4)	124.0
C(1')	-C(2')	-C(3')	121.5(2)	C(7)	-C(6)	-C(1)	-C(10)	-71.2
C(2')	-C(3')	-C(4')	120.3(3)	C(7)	-C(6)	-C(9)	-C(10)	38.2
C(3')	-C(4')	-C(5')	119.2(3)	C(8)	-C(7)	-C(3)	-C(1')	55.6
C(4')	-C(5')	-C(6')	120.6(3)	C(8)	-C(7)	-C(3)	-C	-65.1
C(1')	-C(6')	-C(5')	120.9(3)	C(8)	-C(7)	-C(6)	-C(5)	174.3
				C(9)	-C(10)	-C(1)	-C(11)	34.1
				C(9)	-C(10)	-C(1)	-C(6)	64.9
				C(9)	-C(8)	-C(7)	-C(3)	53.0
				C(9)	-C(8)	-C(7)	-C(6)	-51.4
				C(9)	-C(8)	-C(7)	-C(13)	-78.6
				C(10)	-C(1)	-C(6)	-C(12)	128.6
				C(10)	-C(1)	-O	-C(3)	108.1
				C(10)	-C(1)	-C(6)	-C(5)	-176.9
				C(10)	-C(1)	-C(6)	-C(7)	-71.2

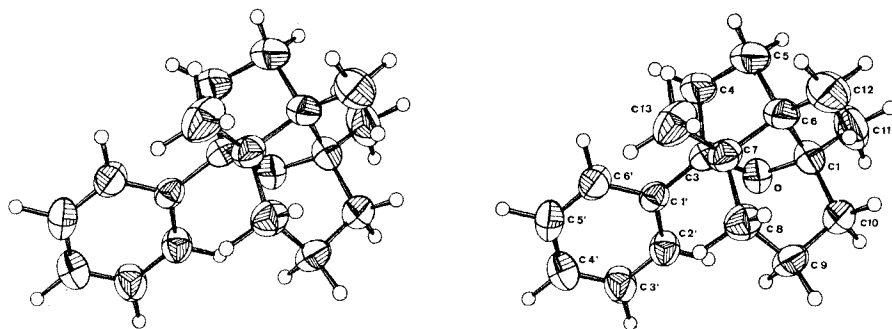


Fig. 1. *Stereoskopische Darstellung der Molekel von 21*. Die Ellipsoide zeigen den 50% Wahrscheinlichkeitsbereich (Johnson 1965) [16]

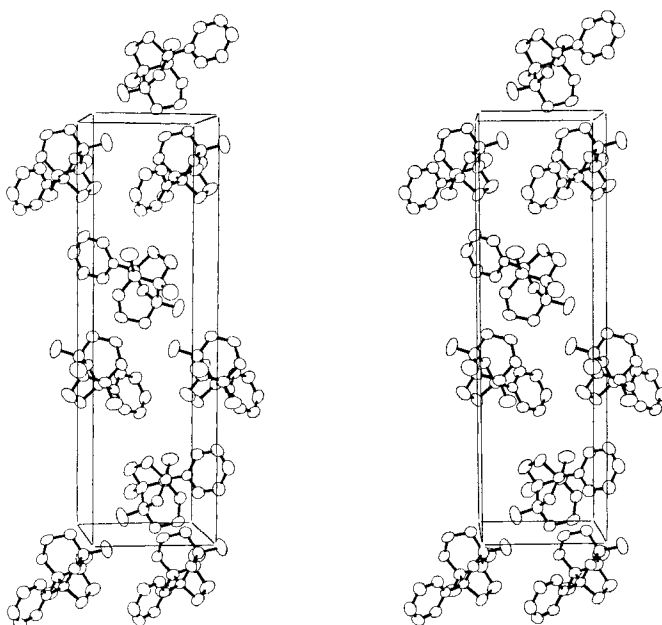


Fig. 2. *Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 21*

Alkohols **5** mit  $\text{POCl}_3$  in Pyridin zum bekannten bicyclischen Dien **57** [17]<sup>7)</sup>. Der sekundäre Alkohol **10** wurde durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  in Pyridin in das Keton **62** übergeführt; **62** wurde auch wie folgt synthetisiert: ausgehend von der Säure **58** [5] stellte man das Säurechlorid **59** her, das mit  $\text{SnCl}_4$  zum Fünfringketon **60** cyclisiert wurde. Die Dehydrohalogenierung von **60** in *N,N*-Dimethylanilin bei  $190^\circ$  lieferte ein Gemisch der doppelbindungsisomeren Ketone **61** (46%) und **62** (30%)<sup>8)</sup>. Setzte

<sup>7)</sup> *Skorianetz & Ohloff* konnten umgekehrt das Dien **57** in den tertiären Alkohol **5** überführen. Wir danken Herrn Dr. *G. Ohloff* für die Mitteilung dieser Ergebnisse vor der Veröffentlichung [18].

<sup>8)</sup> Die Ketone **61** und **62** konnten auch in geringerer Ausbeute direkt durch Cyclisierung der Säure **58** mit  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  erhalten werden.

man **62** mit Methylmagnesiumjodid in abs. Äther um, so erhielt man als einziges Produkt den zum Photoprodukt **5** diastereomeren tertiären Alkohol **63**. Die Reduktion des Ketons **62** mit  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{LiAl}(t\text{-OBu})_3\text{H}$  in abs. Äther lieferte nur den zum Photoprodukt **10** diastereomeren sekundären Alkohol **64**. Aus dem Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR.-Daten der Alkoholpaare **5** und **63** bzw. **10** und **64** kann die sterische Anordnung am C(7) abgeleitet werden. So wird am Alkohol **63** bei der Zugabe von 5 Mol-%  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  das Singulett der zur C(7)-OH-Gruppe *cis*-ständigen C(6)-Methylgruppe von 1,12 ppm nach 1,80 ppm verschoben. Beim Photoprodukt **5** wird ein geringerer Verschiebungseffekt beobachtet; analog verhält sich das Diastereomerenpaar der sekundären Alkohole **10** und **64** (s. exper. Teil).

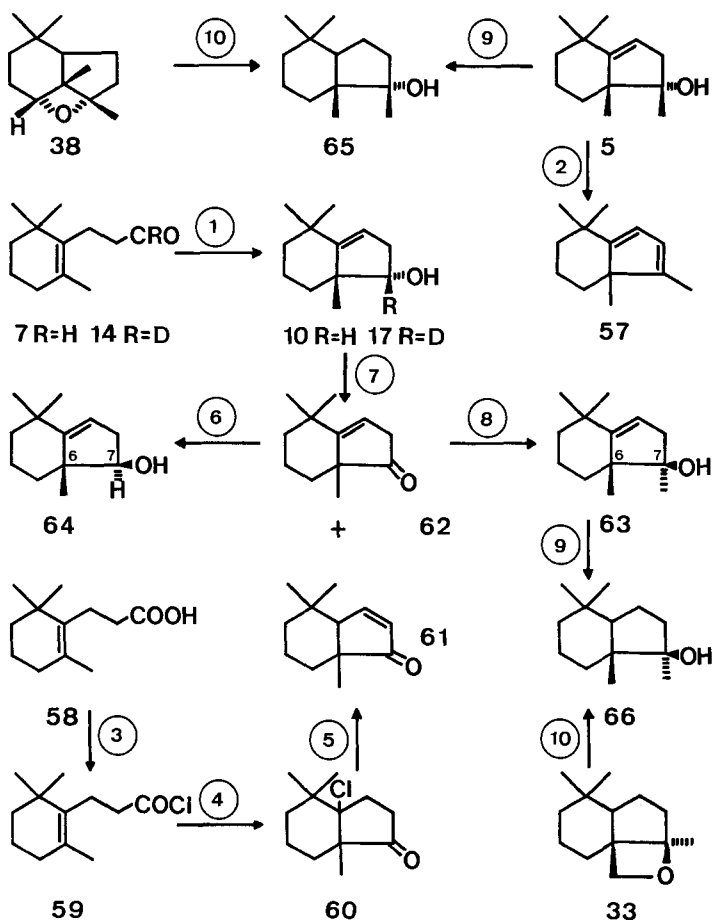
Durch Hydrierung von **5** in Äthanol an Pd/C-Katalysator fiel der gesättigte Alkohol **65** an, der auch durch reduktive Spaltung des Äthers **38** mit Lithium in Äthylendiamin erhalten wurde. Mit diesem Identitätsnachweis wurde eine experimentelle Brücke zwischen den Photoprodukten der *Dihydro- $\beta$ -jonon*- und der *Dihydro- $\alpha$ -jonon-Reihe* geschlagen. Ebenso gelang die experimentelle Verknüpfung mit der *Dihydro- $\gamma$ -jonon-Reihe*: durch reduktive Ätherspaltung von **33** mit Lithium in Äthylendiamin erhielt man den Alkohol **66**, der mit dem aus der Hydrierung von **63** erhaltenen Produkt identisch ist (s. auch Abschnitte 3.6. und 3.7.).

3.5. *Alkohole vom Typ F* (s. *Schemata 2* und *12*). Die Strukturen der Alkohole **6**, **11**, **12** und **13** können eindeutig aus den Spektraldaten abgeleitet werden. Im Falle des Diols **13**, dem Lösungsmitteladdukt aus der Photolyse von **7** in Propan-2-ol, wurde die Struktur auch durch Spaltung mit Perjodsäure zum Aldehyd **7** belegt.

3.6. *Äther 33* (s. *Schema 13*). Für die Struktur des tricyclischen Äthers **33** aus der Photolyse des *Dihydro- $\gamma$ -jonons* (**32**) sprechen folgende instrumentalanalytischen Daten: im IR.-Spektrum beobachtet man eine Ätherbande bei  $1085\text{ cm}^{-1}$ ; die starke, charakteristische Formaldehydabspaltung ( $m/e = M^+ - 30$ ) im MS. und das *AB*-System bei 3,89 ppm ( $J = 6\text{ Hz}$ ) im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum sind deutliche Hinweise auf eine Oxetanstruktur.

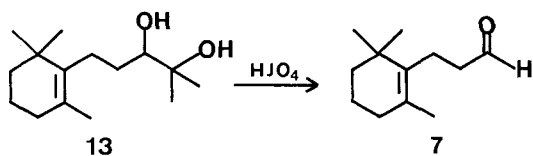
Zum Strukturbeleg wurde der Äther **33** im geschlossenen Pyrexrohr auf  $190^\circ$  erhitzt, wobei Fragmentierung zum Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$  (**51**) und dem nicht nachgewiesenen Formaldehyd eintrat. Der bicyclische Kohlenwasserstoff **51** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum für die geminalen Methylgruppen je ein Singulett bei 0,66 und 0,89 ppm, die olefinische Methylgruppe erscheint als breites Singulett bei 1,60 ppm. Im MS. von **51** sieht man ein Fragmentierungsbild, das weitgehend mit demjenigen des Äthers **33** unterhalb  $m/e = 164$  ( $M^+ - 30$ ) identisch ist. Der Äther **33** wurde ferner mit Lithium in Äthylendiamin reduktiv gespalten. Man erhielt zu 40% den im Abschnitt 3.4. bereits erwähnten tertiären Alkohol **66** und, als Produkt einer alternativen Ätheröffnung, ein Gemisch (34%) der primären Alkohole **67** und **68**). Das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum dieses binären Gemisches zeigt für die Methylprotonen der Hydroxymethylgruppe zwei *AB*-Systeme, die bei Zugabe von  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  eine weitere Trennung der Signale erfahren (s. exper. Teil). Die Komponente **67** zeigt nunmehr für die bzgl. der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe *trans*-ständige, sekundäre C(7)-Methylgruppe ein Dublett bei 1,08 ppm, die Verbindung **68** jedoch für die zu  $\text{CH}_2\text{OH}$  *cis*-ständige, sekundäre C(7)-Methylgruppe ein Dublett bei 1,60 ppm. Der Integration über die Methylsignale zufolge liegen **67** und **68** im Verhältnis 3:1 vor.

Schema 11

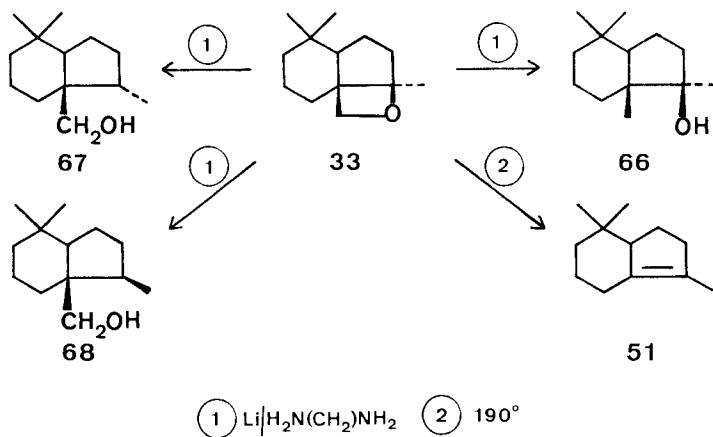


- (1)  $\lambda \geq 245\text{nm}$  (2)  $\text{POCl}_3/\text{Py}$  (3)  $\text{SOCl}_2/\text{Py}$  (4)  $\text{SnCl}_4/\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$   
 (5)  $190^\circ/\text{N,N-Dimethylanilin}$  (6)  $\text{LiAlH}_4$  (7)  $\text{CrO}_3/\text{Py}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
 (8)  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  (9)  $\text{H}_2/\text{Pd-C}$  (10)  $\text{Li}/\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

Schema 12



Schema 13



3.7. Äther **38** (s. Schema 14). Hinweise zur Struktur des Photoisomeren **38** von Dihydro- $\alpha$ -jonon (**37**) findet man vor allem im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum. So beobachtet man für das H-Atom am C(1) ein Triplett bei 4,34 ppm; die Methylgruppe am C(3) erscheint als Singulett bei 1,29 ppm. Die Zuordnung wird durch das Fehlen dieses Signals im pentadeuterierten Äther **70**, dem Photoprodukt von Dihydro- $\alpha$ -jonon- $\text{d}_5$  (**69**), ermöglicht.

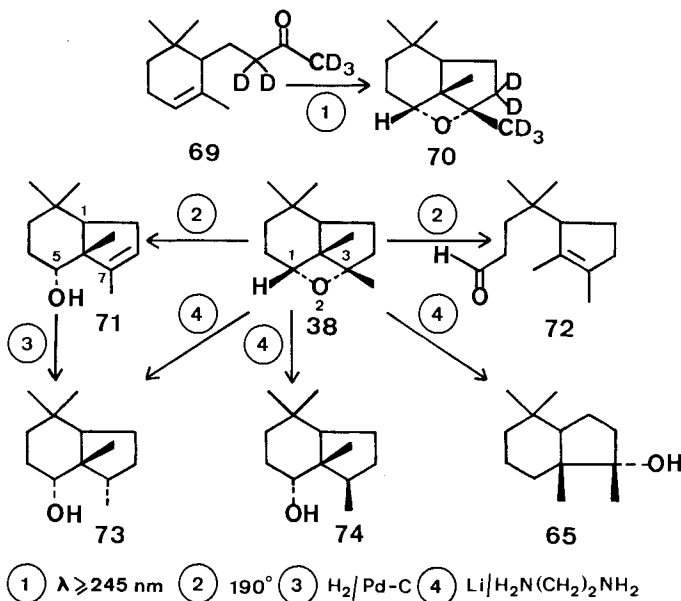
Zum Strukturnachweis setzte man **38** mit Lithium in Äthylendiamin um. Man erhielt ein Gemisch aus den diastereomeren sekundären Alkoholen **73** und **74** sowie den im Abschnitt 3.4. bereits erwähnten tertiären Alkohol **65**. Der sekundäre Alkohol **73** wurde ausserdem wie folgt erhalten: Die Pyrolyse des Äthers **38** bei  $190^\circ$  lieferte unter völligem Eduktumsatz neben dem ungesättigten monocyclischen Aldehyd **72** (45%) den einfach ungesättigten bicyclischen Alkohol **71** (37%), der bei der Hydrierung an Pd/C-Katalysator in Äthanol quantitativ den gesättigten Alkohol **73** ergab. Die Strukturen des Alkohols **71** und des Aldehyds **72** ergeben sich eindeutig aus den Spektraldaten (s. exper. Teil).

Aus den Strukturableitungen von **38** und **33** (s. Abschnitt 3.6.) geht nicht hervor, wie die carbocyclischen Ringe verknüpft sind; Modellbetrachtungen zufolge weisen diese tricyclischen Äther bei einer *cis*-Anordnung geringere Spannung auf (vgl. auch [9]).

3.8. Kohlenwasserstoffe **23**, **35**, **36**, **43** und **44** (s. Schemata 2, 4, 5 und 6). Die Struktur des Diens **23** (Hauptprodukt der Photolyse von **37**) wird durch die Spektraldaten belegt (s. exper. Teil). Der Kohlenwasserstoff **35** [7] (Photoprodukt von **32**) wurde nicht in reiner Form isoliert; er fiel stets im Gemisch mit seinem photochemischen Folgeprodukt **36** an. Der prozentuale Anteil von **35** wurde im  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum durch Integration über die Signale der Methylidenwasserstoffatome bestimmt. Die Struktur des in reiner Form isolierten bicyclischen Isomeren **36** wird durch das  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektrum eindeutig belegt (s. exper. Teil). Beim Dien **43**

<sup>9)</sup> Wie *Sauers et al.* zeigten [19], verlaufen Oxetanöffnungen mit Lithium in Äthylendiamin weder regio- noch stereospezifisch.

Schema 14



(Photoprodukt von **42** und **45**) sieht man im IR.-Spektrum Olefinbanden bei 3080, 3050, 1622 und 912  $\text{cm}^{-1}$ . Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei 1,57 ppm ein Singulett der olefinischen Methylgruppe; zwischen 1,86 und 2,10 ppm bilden die allylischen Sechsring-Wasserstoffatome ein triplettartiges Multiplett. Die endständigen Olefin-H-Atome in der Vinylseitenkette erscheinen als Doppeldublette bei 4,90 und 5,19 ppm; das ihnen vicinale, olefinische Wasserstoffatom tritt als Doppeldublett bei 6,15 ppm auf. Im UV.-Spektrum beobachtet man ein Maximum bei 233 nm ( $\epsilon = 4000$ ). Die Struktur der bicyclischen Verbindung **44** wird ebenfalls durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten belegt. So findet man für die sekundäre Methylgruppe am Vierring ein Dublett bei 1,15 ppm; das dieser Methylengruppe geminale allylische Wasserstoffatom tritt als Multiplett zwischen 2,68 und 3,00 ppm auf.

**3.9. Aliphatisches Trienketon 47** (s. Schema 6). Für die Struktur von **47** (Photoprodukt von 3,4-Dihydro-3',4'-dehydro- $\beta$ -jonon (**46**)) findet man Hinweise in den Spektral-daten. So zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum u.a. Singulette dreier olefinischer Methylgruppen (1,55/1,78/1,80 ppm), das Singulett einer Acetylgruppe (2,04 ppm) und bei tiefem Feld Signale 4 olefinischer Wasserstoffatome. Das IR.-Spektrum weist bei 1725  $\text{cm}^{-1}$  die Absorptionsbande eines gesättigten Ketons und bei 3090, 3030, 3010, 1645 und 900  $\text{cm}^{-1}$  Olefinbanden auf.

**4. Diskussion.** – Die vorliegende Untersuchung ging von der Frage aus, ob  $\gamma,\delta$ -ungesättigte Ketone und Aldehyde der Dihydrojonon-Reihe entsprechend dem  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Steroid-Keton **a** (s. Schema 1) aus dem angeregten  $n,\pi^*$ -Zustand des Carbonylchromophors  $\beta$ -H-Abstraktion eingehen können. Wie die Versuche zeigten, lässt sich diese, am relativ starren Steroidmodell einheitlich verlaufende Photoisomerisierung, nur z.T. auf die konformativ beweglicheren Modellverbindungen

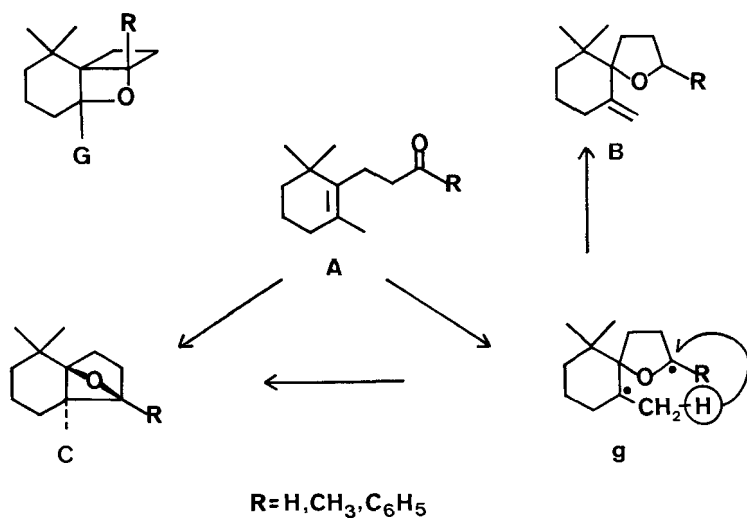


der Dihydrojonon-Reihe übertragen. Die Vielfalt der hier vorgefundenen Photoreaktionen führte aber zu einer Erweiterung der ursprünglichen Thematik dahingehend, dass man diese Reaktionen auf den Einfluss struktureller Veränderungen (wie der Einführung einer zur Carbonylgruppe  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigen Methylgruppe oder der Änderung der Lage der Doppelbindung) und z.T. auf die Lösungsmittelabhängigkeit hin prüfte.

4.1. *Dihydro- $\beta$ -jonon-Reihe* (s. *Schemata 2, 3, 15, 16* und *17*). Das Produktbild der Photolyse der  $\gamma,\delta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen **1**, **7**, **14**, **18**, **24** und **29** wird von den edukt-isomeren Äthern der Strukturen **B**, **C** und **D** dominiert. In Anlehnung an die Ergebnisse von *Yang et al.* zur Photochemie  $\gamma,\delta$ -ungesättigter Heptenone [20] waren bei den Verbindungen der Struktur **A** *Paterno-Büchi*-Photocyclisierungen [21] unter Bildung von Oxetanen des Typs **C** und **G** (s. *Schema 15*) zu erwarten. In der Tat wurden aus allen Substraten der Struktur **A** Photoprodukte vom Typ **C** gebildet; Isomere der Struktur **G** konnten hingegen nicht nachgewiesen werden. Möglicherweise liegen die Edukte **A**, im Gegensatz zu den von *Yang et al.* [20] untersuchten offenkettigen Heptenonen, im angeregten Zustand in einer Konformation vor, die die Bildung von **G** verhindert.

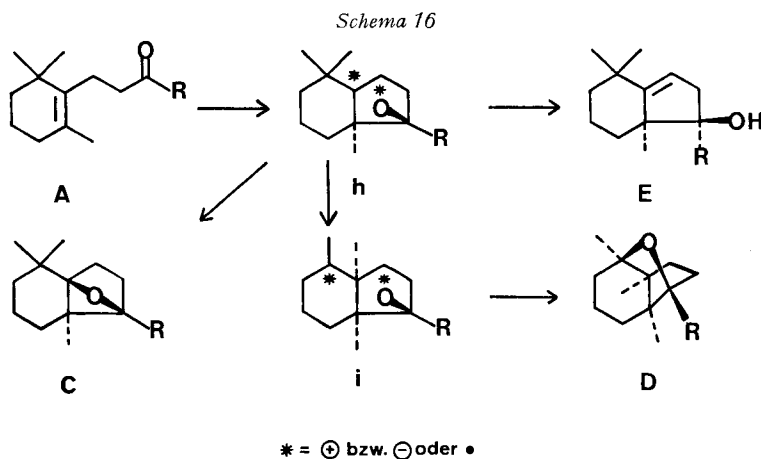
Neben der Reaktion **A**  $\rightarrow$  **C** wurden weitere Photocyclisierungen zu Äthern des spirocyclischen Typs **B**, des tricyclischen Typs **D** und zu bicyclischen Alkoholen des Typs **E** aufgefunden. Im *Schema 15* ist ein möglicher Bildungsweg zu **B** aufgezeigt: es wird angenommen, dass der Sauerstoff der  $n,\pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe von **A** mit dem zur Carbonylgruppe  $\gamma$ -ständigen C-Atom der Doppelbindung im Sinne eines für die nicht konzertierte *Paterno-Büchi*-Photocyclisierung [22] üblichen Primärschrittes eine Bindung eingeht (**A**  $\rightarrow$  **g**). Das hierbei auftretende 1,4-Diradikal **g** stabilisiert sich unter intramolekularer stereospezifischer Wasserstoffübertragung zum einfach ungesättigten spirocyclischen Äther **B**. Eine solche Konkurrenzreaktion zur Oxetanbildung (**g**  $\rightarrow$  **C**) wurde unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben. Für

Schema 15



die Annahme des intramolekularen Verlaufes der H-Übertragung  $g \rightarrow B$  spricht der Befund, dass bei der Photolyse von Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) in Benzol in Gegenwart von Tri-*n*-butyl-zinndeuterid, einem starken D-Donator [23], die intramolekulare H-Übertragung *nicht* durch intermolekularen Deuteriumeinbau konkurrenziert wird. Einen Hinweis darauf, dass in **B** das dem Äthersauerstoff benachbarte H-Atom aus der *olefinischen Methylgruppe* übertragen wird, lieferte die Photoisomerisierung des pentadeuterierten Dihydro- $\beta$ -jonons (**48**) zum Äther **49** (s. Schema 7).

Für die Bildung der tricyclischen Äther **C** steht, neben der erwähnten, über die Diradikalstufe  $g$  verlaufenden Photocyclisierung, eine konzertierte Cycloaddition (2 + 2) [24] sowie noch ein weiterer Bildungsmodus (**A**  $\rightarrow$  **h**  $\rightarrow$  **C**) zur Diskussion: bei der letzteren Variante erfolgt die Anlagerung des Carbonyl-C-Atoms der  $n, \pi^*$ -angeregten Ketogruppe an das  $\delta$ -ständige C-Atom der Doppelbindung<sup>10</sup>). Es wird die Zwischenstufe **h** gebildet, die sich unter Ringschluss zum Äther **C** stabilisieren kann. Für das Auftreten von **h** spricht auch die Bildung der zu **C** isomeren Äther **D**. Diese Äther, deren Aufbau im Falle von **21** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) durch Röntgen-Strukturanalyse überprüft wurde, können über den C-Angriff **A**  $\rightarrow$  **h** und eine nachfolgende 1  $\rightarrow$  2-Methylgruppenverschiebung **h**  $\rightarrow$  **i** hergeleitet werden. Die Zwischenstufe **i** stabilisiert sich unter C-O-Bindungsschluss zum tricyclischen Äther **D**. Es ist nicht geklärt, ob die Zwischenstufen **h** und **i** ionischer oder radikalischer Natur sind. Die Photoisomerisierung **A**  $\rightarrow$  **D** erfolgte in *n*-Pentan, worin die Bildung ionischer Zwischenstufen wenig begünstigt wird; radikalische 1  $\rightarrow$  2-Methylgruppenwanderungen wurden hingegen laut Literatur [25] bisher nicht beobachtet. *Es ist denkbar, dass infolge einer Wechselwirkung zwischen der Doppelbindung und der Carbonylgruppe bei der Photolyse eine Polarisierung auftritt, die die ungewöhnliche Methylgruppenwanderung auslöst.*



<sup>10</sup>) Im Gegensatz hierzu wird allgemein für Cyclisierungen der nicht konzertiert verlaufenden *Paterno-Büchi*-Reaktion im photochemischen Primärschritt die Anlagerung des elektrophileren Sauerstoffatoms der  $n, \pi^*$ -angeregten Carbonylgruppe an das Olefin angenommen [22].

Die bei der Entstehung von **C** und **D** diskutierte primäre Anlagerung des Carbonylkohlenstoffatoms im Sinne  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{h}$  könnte auch bei der Bildung der bicyclischen Alkohole **E** beteiligt sein. So wäre in der Zwischenstufe **h** die Übertragung eines Wasserstoffatoms vom C(9) auf das Sauerstoffatom unter Ausbildung von **E** denkbar.

Weitere mögliche Mechanismen zur Bildung von **E** findet man im *Schema 18*; zwei dieser Bildungswege  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{j} \leftrightarrow \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{E}$  und  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{j} \leftrightarrow \mathbf{k} \rightarrow \mathbf{l} \rightarrow \mathbf{E}$  beschreiben Folgereaktionen einer primären  $\beta$ -H-Abstraktion<sup>11)</sup>  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{j} \leftrightarrow \mathbf{k}$ . Das postulierte Zwischenprodukt **l**<sup>12)</sup> würde formal dem Steroid-Photoprodukt **b** entsprechen (s. *Schema 1*). Eine andere Variante ( $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{m} \rightarrow \mathbf{n} \rightarrow \mathbf{E}$ ) geht davon aus, dass intermolekulare H-Abstraktionen die Bildung von **E** einleiten. Die radikalische Zwischenstufe **m** könnte sich zum tertiären Radikal **n** cyclisieren, aus dem schliesslich **E** entstünde. Intermolekulare H-Abstraktionen, und in deren Folge das Auftreten einer radikalischen Zwischenstufe **m**, werden durch die Isolierung von Photoreduktionsprodukten vom Typ **F** und durch den Nachweis von Pentyl-Dimeren bei der Photolyse von **1** und **7** in *n*-Pentan sowie durch die Isolierung der Lösungsmitteladdukte **12** und **13** bei der Bestrahlung des C<sub>12</sub>-Aldehyds **7** in *n*-Pentan bzw. in Propan-2-ol belegt.

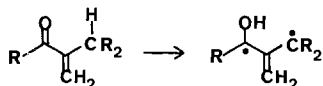
Bei der Bildung der Alkohole vom Typ **E** beobachtet man eine Lösungsmittelabhängigkeit: betrug bei der Bestrahlung von **1** in *n*-Pentan die Ausbeute an **5** 4%, so fiel **5** in Propan-2-ol zu 20% und in Toluol zu 27% an. Die Ausbeutesteigerung in Propan-2-ol kann entweder mit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen dem Lösungsmittel und dem Hydroxylwasserstoffatom des Diradikals  $\mathbf{j} \leftrightarrow \mathbf{k}$  oder mit der stärkeren H-Donatoreigenschaft des Propan-2-ols erklärt werden. Die H-Brückenbildung schränkt eine Rückübertragung des Hydroxylwasserstoffatoms an das  $\beta$ -C-Atom von **j** und damit die Rückbildung des Eduktes **1** zugunsten der Ausbildung des Alkohols **5** ein<sup>13)</sup>. Demgegenüber kann bei der Photolyse von **1** in Toluol dieser Effekt nicht auftreten; ob hier eine Sensibilisierung durch das angeregte Toluol wirksam wird, wurde experimentell nicht abgeklärt.

Es ist unwahrscheinlich, dass die Alkohole **E** unter Photosensibilisierung durch die Edukte **A** zu den Äthern **C** isomerisiert werden, da der Alkohol **5** bei der Bestrahlung in Gegenwart von Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) in *n*-Pentan hinter Quarz nicht reagierte<sup>14)</sup>.

11) Über Versuche zur Synthese von **1** und dessen weitere Umwandlungen soll später berichtet werden.

12) Photochemische  $\beta$ -H-Abstraktionen, bei denen *resonanzstabilisierte 1,3-Diradikale* auftreten, wurden kürzlich von *Agosta et al.* an  $\alpha$ -Methylenketonen untersucht [26].

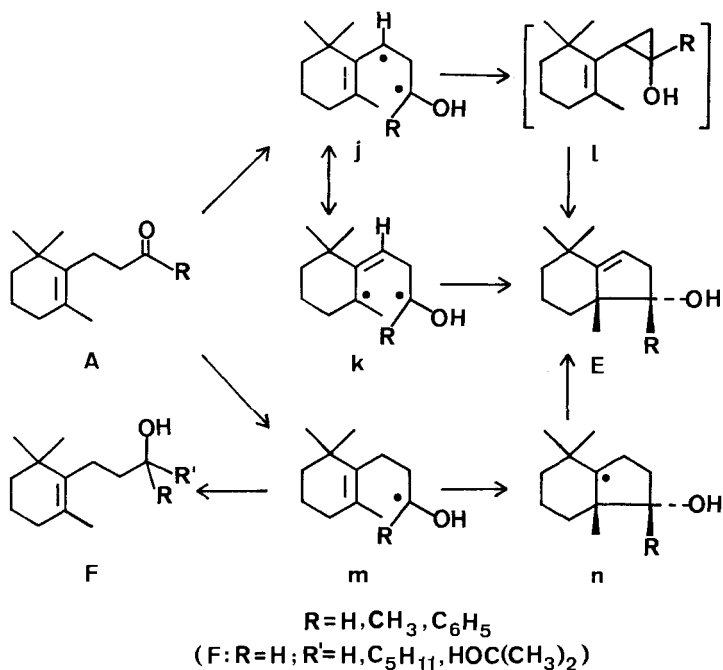
*Schema 17*



13) Wie *Dalton & Turro* in einem Übersichtsreferat [27] zur Photoreaktivität  $n,\pi^*$ -angeregter Alkylketone zeigten, wird ein ähnlicher Effekt bei 1,4-Diradikalen, den Folgeprodukten einer photochemischen  $\gamma$ -H-Abstraktion, beobachtet.

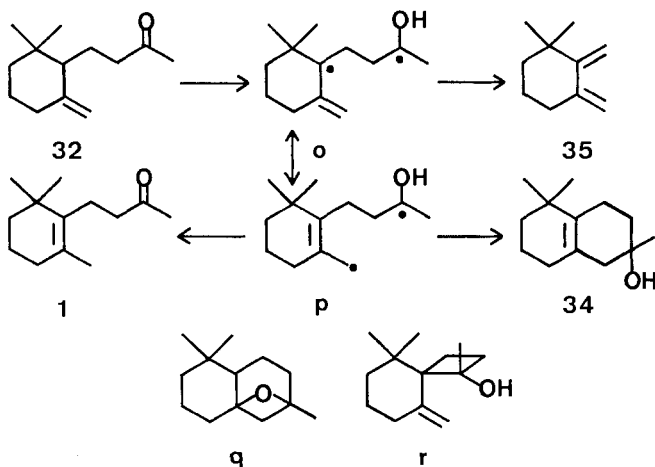
14) Photosensibilisierungsversuche mit Benzol oder Phenol [31] ergaben ebenfalls keine Isomerisierung von **5** (s. exper. Teil).

Schema 18



Wie in den Abschnitten 3.2. und 3.4. gezeigt wurde, sind die Äther **C** und die Alkohole **E** sterisch einheitlich; die Ursache dieser bemerkenswerten sterischen Kontrolle der Photoisomerisierung ist noch nicht bekannt. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Grösse und die Natur des Substituenten an der Carbonylgruppe von **A** ( $R = H, CH_3, C_6H_5$ ) ohne Einfluss auf die sterische Anordnung der Produkte **C** und **E** sind.

Schema 19



4.2. *Dihydro- $\gamma$ -jonon (32)* (s. *Schemata 4* und *19*). Die Struktur des Ketons **32** liess von vornherein zwei Reaktionsmöglichkeiten der Carbonylgruppe zu: Photocycloaddition und  $\gamma$ -H-Abstraktion. Beide Prozesse treten auf, wobei die  $\gamma$ -H-Abstraktion dominiert. Das Primärprodukt dieser Abstraktion  $\mathbf{o} \leftrightarrow \mathbf{p}$  wird zum Dien **35** fragmentiert oder zu  $\beta$ -Ambrinol (**34**) cyclisiert; ein Cyclobutanol **r** konnte hingegen nicht nachgewiesen werden. Die ferner beobachtete Isomerisierung **32**  $\rightarrow$  **1** verläuft vermutlich ebenfalls über die Zwischenstufe  $\mathbf{o} \leftrightarrow \mathbf{p}$ <sup>15)</sup>.

In untergeordnetem Masse tritt in Konkurrenz zur  $\gamma$ -H-Abstraktion die Photocycloaddition zum Oxetan **33** auf<sup>16)</sup>; ein isomeres Oxetan der Struktur **q** wie auch das Photoreduktionsprodukt Dihydro- $\gamma$ -jonol konnten nicht gefunden werden.

4.3. *Dihydro- $\alpha$ -jonon (37)* und *4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yl)-pentan-2-on (40)* (s. *Schema 5*). Die Verbindungen **37** und **40** wurden als weitere Modelle zum Vergleich der Möglichkeit einer Photocycloaddition *versus* einer  $\gamma$ -H-Abstraktion gewählt. Im Falle von **37** ist die  $\gamma$ -H-Abstraktion gewichtiger als die Photocycloaddition (80% gegenüber 14%); bei **40** hingegen tritt die  $\gamma$ -H-Abstraktion untergeordnet auf (12% gegenüber 58% Oxetanbildung). Dieser Einfluss der Methylgruppe in der Seitenkette auf den Verlauf der Photoreaktion kann anhand von Modellbetrachtungen nicht erklärt werden; anscheinend schränkt die Methylgruppe die Ausbildung der für eine  $\gamma$ -H-Abstraktion notwendigen Konformationen ein. Cyclobutanolbildung als Folge einer  $\gamma$ -H-Abstraktion trat bei **37** und **40** nicht auf.

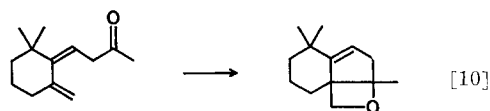
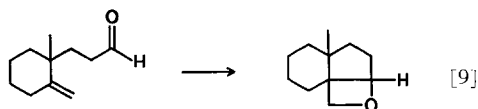
4.4. *Zur Photochemie von 42, 45 und 46* (s. *Schema 6*). Im Unterschied zum Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) und dem C<sub>12</sub>-Aldehyd **7** weisen die Verbindungen **42** und **45** zwischen der Carbonylgruppe und der Sechsring-Doppelbindung eine zusätzliche Methylengruppe in der Seitenkette auf. Durch diese Homologisierung enthalten **42** und **45** im Gegensatz zu **1** und **7** je zwei zur Carbonylgruppe  $\gamma$ -ständige Wasserstoffatome. Offenbar sind hier für eine  $\gamma$ -H-Abstraktion so günstige konformative Voraussetzungen gegeben, dass andere Photoprozesse zugunsten der Bildung von **43** unterdrückt werden.

Am Methylketon **46** wollten wir den Effekt prüfen, den die Erweiterung des En-Systems auf die Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppe und Olefin, und damit auf die Photoreaktivität, ausübt. Wie im Abschnitt 2.4. gezeigt wurde, tritt bei der Photolyse hinter Quarz oder Pyrex Ringöffnung des Cyclohexadiens **46** zum Trien-

<sup>15)</sup> Eine analoge Doppelbindungsverschiebung wurde von *Schulte-Elte & Ohloff* [28] bei der Photolyse des  $\delta, \epsilon$ -ungesättigten Ketons (6S)-(+)-2,6-Dimethyl-oct-7-en-3-on beobachtet.

<sup>16)</sup> Ähnliche Oxetane isolierten *Marshall & Arrington* [9] sowie *van Wageningen & Cerfontain* [10].

Schema 20



keton **47** auf: das photochemische Verhalten von **46** wird unter diesen Bestrahlungsbedingungen durch den Cyclohexadienchromophor bestimmt. Produkte einer Reaktion der Carbonylgruppe mit dem Olefin konnten auch bei Bestrahlung mit längerwelligem Licht (Acetonfilter) nicht erfasst werden.

**5. Ausblick.** – Die Bestrahlungen in der Dihydro- $\beta$ -jonon-Reihe führten zu einem breiten Produktbild. Wie in der Diskussion gezeigt wurde (s. Abschnitt 4.), treten hierbei z.T. neuartige Photoprozesse auf, deren Mechanismen nicht geklärt sind und weitere Untersuchungen erfordern. So gilt es z.B. abzuklären, welche strukturellen Voraussetzungen an  $\gamma, \delta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen erfüllt werden müssen, damit die zur *Paterno-Büchi*-Photocycloaddition kompetitive, hier erstmals beschriebene Bildung der Äther **B** eintritt. Des weiteren wird es von Interesse sein, die Ursachen der sterischen Kontrolle bei der Bildung der Äther **B** und **C** und der Alkohole **E** zu bestimmen. Ferner soll auch im Hinblick auf die interessante  $1 \rightarrow 2$ -Methylgruppenverschiebung **h**  $\rightarrow$  **i** die Art der Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und der  $\gamma, \delta$ -Doppelbindung untersucht werden.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner sei Herrn Dr. G. Ohloff, Firmenich SA, Genf, für die Überlassung von Ausgangsmaterialien bestens gedankt.

## Experimenteller Teil

**1. Allgemeine Bemerkungen.** – Es wurde wie folgt *aufgearbeitet*: Waschen der org. Phase mit ges. NaCl-Lösung, Trocknen über wasserfreiem  $MgSO_4$ , Abnutschen durch *Celite* und Eindampfen im Rotationsverdampfer. – Die *Schmelzpunkte* (Smp.) wurden in einem Ölbad in offenen Kapillaren oder auf einem *Reichert*-Mikroskop mit *Kofler*-Mikroheiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. – Kleinere Substanzmengen wurden im *Kugelrohr* destilliert, als *Siedepunkt* (Sdp.) wird die Ofentemp. angegeben.

Für die *Dünnschichtchromatographie* (DC.) gelangten *Merck*-DC.-Fertigplatten F-254 zur Anwendung. Der Nachweis der Substanzflecke erfolgte unter UV.-Licht (*Camag*-UV.-Lampe, Wellenlänge 254 oder 350 nm) sowie durch Besprühen mit konz.  $H_2SO_4$  und anschliessendem Erhitzen auf ca.  $140^\circ$ . – Die *Säulenchromatographie* erfolgte in Stufensäulen an der 100fachen Menge Kieselgel 60 *Merck* (Korngrösse 0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM). Bei kleineren Substanzmengen wurde Kieselgel 60 «reinst» *Merck* (Korngrösse 0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM) verwendet. Das Lsgm.-Gemisch wird im Text vermerkt.

Für die *Gas-Chromatographie* (GC.) wurden die *Varian*-Geräte A 90-P3 und 90-P (mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, filament current 150 mA) verwendet. Der He-Strom betrug 150 ml/min. Es kamen folgende präparative Säulen ( $10' \times 3,8''$ ) zum Einsatz: Säule I: 11% QF-1 (Silicon Fluoro FS 1265) auf Chromosorb W (60/80, AW/DMCS); Säule II: 6,57% QF-1 (Silicon Fluoro FS 1265) auf Chromosorb G (60/80, AW/DMCS). Die Pik-Flächen wurden mit einem *Infotronic* Digital-Integrator (Modell CSR-204) integriert.

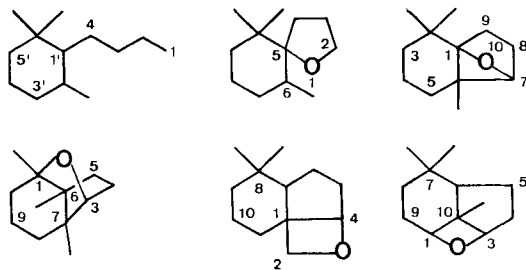
Die *Infrarot-Spektren* (IR.) wurden als 2–4proz. Lösungen in  $CCl_4$  (Ausnahmen sind im Text erwähnt) mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrophotometer (Modell 257) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen ( $cm^{-1}$ ) angegeben; die Signale sind wie folgt charakterisiert: *s* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach, *S* = Schulter, *br.* = breit. – Die  $^1H$ -NMR.-Spektren wurden in  $CCl_4$  (Ausnahmen sind im Text erwähnt) mit einem *Varian* H-100 oder XL-100 (100 MHz) Gerät gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten (ppm) bezüglich Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard ( $\delta = 0$ ) angegeben. Abkürzungen: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett, *m* = Multiplett, *br.* = breit, *J* = Kopplungskonstante in Hz,  $w_{1/2}$  = Signalbreite in Hz auf halber Signalhöhe. Die durch elektronische Integration bestimmte H-Anzahl stimmt mit der getroffenen Zuordnung überein. Die Alkohol-H-Atome wurden durch Schütteln der Messprobe mit  $D_2O$  identifiziert. Als Verschiebungsreagenzien wurden  $Eu(dpm)_3$  = Dipivalomethanato-Europium(III) und  $Eu(fod)_3$  = Hepta-

fluordimethyloctandionato-Europium(III) verwendet. – Die  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  wurden mit einem Bruker Spektroskop (Modell HFX-90) oder einem Varian XL-100 (25 MHz) Gerät aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten bezüglich TMS als internem Standard ( $\delta = 0$ ) angegeben. Das verwendete Lsm. wird im Text erwähnt. – Die *Massen-Spektren* (MS.) wurden auf den Spektrographen Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6A, RMU-6M und RMU-6D aufgenommen. Den einzelnen Massenpiken ( $m/e$ ) ist in Klammern die Intensität in % (bezogen auf den als 100% angenommenen Basispik) beigefügt. In der Regel sind keine Pike aufgeführt, deren Intensität weniger als 10% betragen hat. – Die *Ultraviolett-Spektren* (UV.) wurden mit Perkin-Elmer Geräten (Modell 137 und 402) aufgenommen.  $\lambda_{\text{max}}$ -Werte sind in nm angegeben; die  $\epsilon$ -Werte sind in Klammern beigefügt. Das verwendete Lsgm. wie auch die Einwaage sind aus dem Text ersichtlich.

Bei den *Bestrahlungen* kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: Brenner I: 250 Watt Quecksilber-Mitteldruckbrenner QM 250 der Meda-Licht AG, Basel; Brenner II: 125 Watt Quecksilber-Mitteldruckbrenner QM 125 der Meda-Licht AG, Basel; Brenner III: ca. 8 Watt Quecksilber-Niederdruckbrenner (2537 Å) NK 6/20 der Quarzlampen GmbH, Hanau.

Die *Verbindungen* wurden nach *Schema 21* nummeriert.

Schema 21



**Allgemeine experimentelle Vorschriften.** – *Vorschrift A* (Oxydation von Alkoholen) [29]. Die angegebene Menge dest. Methylchlorid (frisch getrocknet über Alox basisch der Aktivitätsstufe I) und die genannte Menge Pyridin wurden vorgelegt. Unter Rühren wurde das  $\text{CrO}_3$  hinzugegeben; bei grösseren Mengen: externe Eisbadkühlung. Dieses Gemisch wurde 15 Min. bei Raumtemperatur (RT.) gerührt. Alsdann gab man in einigen ml Methylchlorid die ganze Menge an zu oxydierendem Alkohol aufs Mal hinzu. Bei primären Alkoholen wurde genau 20 Min., bei sekundären Alkoholen 1,5 bis 2 Std. weitergerührt. Darauf dekantierte man vom schwarzen Bodenkörper ab und wusch diesen mit Äther gut aus. Die vereinigten org. Phasen wurden je 2mal mit 2N NaOH, 2N HCl und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Anschliessend übliche Aufarbeitung. Eventuelle Pyridin-Reste wurden azeotrop mit Toluol oder Benzol entfernt.

*Vorschrift B* (D-Einbau in  $\alpha$ -Stellung zu einer Keton-Funktion). Die zu deuterierende Verbindung (maximal 10 mmol) wurde in ein Gemisch aus 15 ml Deuteriomethanol ( $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $d_1 > 99\%$ ) und 15 ml Natriumdeuteriumoxid (40% NaOD in  $\text{D}_2\text{O}$ ) eingetragen. Das Reaktionsgut wurde 12 Std. bei RT. gerührt, sodann mit 80 ml  $\text{D}_2\text{O}$  ( $d_2 > 95\%$ ) verdünnt und mit 100proz. Ameisensäure angesäuert. Nach der Zugabe von wasserfreiem  $\text{NaHCO}_3$  wurde mit abs. Äther extrahiert, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft.

*Vorschrift C* (Pyrolysen). Die zu pyrolysierende Verbindung wurde im Hochvakuum (ca. 0,5–0,1 Torr) unter Argon in ein neutral gewaschenes Pyrex-Glasrohr eingeschmolzen. Die Ampullen wurden entweder in einem Sublimierofen oder in einem Ölbad erhitzt.

*Vorschrift D* (Hydrierung). Die Substanz wurde in 5–10 ml optisch reinem Alkohol aufgenommen und mit 1 Spatelspitze Hydrierungskatalysator (10proz. Pd/C) versetzt. Man rührte das Gemisch über Nacht unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre. Nachdem der Katalysator durch Abnutschen über Celite abgetrennt worden war, wurde das Lsgm. abdestilliert.

*Vorschrift E* (Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ ). Die im Text genannte Menge Lsgm. (meistens abs. Äther) wurde unter Argon oder Stickstoff vorgelegt und die angeführte Menge  $\text{LiAlH}_4$  hinzugegeben. Die zu reduzierende Verbindung wurde in einigen ml abs. Lsgm. gelöst und zur Vorlage

getropft. Nach der angegebenen Reaktionsdauer wurde das Reaktionsgut mit ges.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung hydrolysiert, mit *Celite* und  $\text{MgSO}_4$  vermengt, abgenutscht und eingengt.

**Vorschrift F** (Ätheröffnung mit Li und Äthylendiamin) [19] [30]. Die Substanz (höchstens 1,5 mmol) wurde unter Argon in 10 ml Äthylendiamin gelöst. Die genannte Menge Li wurde fein zerschnitten und in Portionen zu 10 mg im Verlaufe von 24 Std. unter gutem Rühren bei RT. hinzugegeben, wobei das Reaktionsgut jeweils dunkelblau und nach 15–30 Min. gelb oder farblos wurde. Nachdem ca. 80% des Li hinzugegeben waren, blieb die Farbe konstant grün-braun. Bei guter externer Eiskühlung wurde vorsichtig mit eiskaltem Wasser hydrolysiert und mit Äther extrahiert. Die org. Phase wurde wie üblich aufgearbeitet.

**Allgemeine Vorschrift für Bestrahlungen.** – Es wurde die im Text genannte Bestrahlungsanordnung verwendet. Das Reaktionsbild wurde fortlaufend mittels GC. oder DC. verfolgt; die zur GC. verwendete Säule und die Säulentemp. sowie das bei der DC. angewandte Lsgm.-Gemisch werden im Text näher bezeichnet. Bei präp. Ansätzen wurde das Lsgm. durch Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne bei Normaldruck entfernt. Trat starke Polymerenbildung auf, so wurde der Rückstand bei  $10^{-5}$  Torr destilliert. Die Auftrennung der Bestrahlungsprodukte erfolgte säulen- und gas-chromatographisch. Der prozentuale Anteil der z.T. sehr flüchtigen Photoprodukte (bezogen auf ungesetztes Edukt) wurde in der Regel durch die Kombination der Analyseergebnisse der Säulen- und der Gas-Chromatographie abgeschätzt.

**Bestrahlungsanordnungen.** – *Anordnung A*: Die Lichtquelle, ein Brenner vom Typ I, befand sich in einem wassergekühlten Quarzschacht, der zentral in die Photolyselösung getaucht wurde. Die Reaktionslösung wurde während der Photolyse kontinuierlich am Lampenschacht vorbeigeführt (Umlaufapparat). *Anordnung B*: analog *A*, Pyrexschacht. *Anordnung C*: analog *A*, Brenner II. *Anordnung D*: analog *A*, Pyrexschacht, Brenner II. *Anordnung E*: Der Brenner II war zentral in einem in die Photolyselösung getauchten, wassergekühlten Quarzschacht angebracht. Die Lösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt. *Anordnung F*: analog *E*, Pyrexschacht. *Anordnung G*: Der Brenner I befand sich in einem wassergekühlten Quarzschacht. Die Photolyselösung wurde unter Rühren in Quarzreagenzgläsern bestrahlt, die sich auf einem Drehteller im Abstand von 10 cm um die Lichtquelle drehten. *Anordnung H*: analog *G*, Brenner II. *Anordnung I*: analog *G*, Brenner II, Pyrexreagenzgläser. *Anordnung K*: Der Brenner II befand sich in einem wassergekühlten Quarzschacht. Die Photolyselösung wurde im Abstand von 3 cm zur Lichtquelle unter Rühren in Quarzreagenzgläsern bestrahlt. *Anordnung L*: analog *K*, Brenner I. *Anordnung M*: analog *K*, Pyrexreagenzgläser. *Anordnung N*: analog *K*, 2 Brenner III. *Anordnung O*: Der Brenner II befand sich zentral in einem wassergekühlten Pyrexschacht. Konzentrisch zur Lichtquelle schloss sich dem Kühlwassermantel ein 1,5 cm dicker Aceton-Lichtfilter an. Im Abstand von 3 cm zum Filtermantel wurde unter Rühren die Photolyselösung in einem Pyrexreagenzglas bestrahlt. *Anordnung P*: Analog *O*, als Lichtfilter wurde die Lösung von 4,4 g K-hydrogenphthalat in 1 l Wasser verwendet [Absorption bei 300 nm (100%), 305 nm (50%), 310 nm (6%)]. Die Photolyselösung (3fach im Gefrier-Tau-Zyklus bei  $10^{-5}$  Torr entgast) war in Pyrexampullen, die sich im Abstand von 10 cm um die Lichtquelle drehten («Merry-go-round»). Als interner Standard wurde *n*-Tetradecan verwendet (GC.-Kontrolle, Säule I). *Anordnung Q*: analog *P*, als Lichtfilter wurde die Lösung von 750 g NaBr und 8 g  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in 1 l Wasser verwendet [Absorption bei 340 nm (100%), 350 nm (32%), 360 nm (6%)], Bestrahlungsdauer: 19,5 Std. *Anordnung R*: analog *E*, Brenner III.

**2. Dihydro- $\beta$ -jonon (1)** [11]. – 2.1. *Photolysen von 1* [2]. – *a*) 6,9 g (35,5 mmol) **1** wurden in 550 ml *n*-Pentan (0,064 M Lösung) in der Anordnung *A* 15 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 73% bestrahlt (Säule I, 180°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 1:1:1). Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt: 6% Kohlenwasserstoffgemisch, in geringen Mengen das Dien **23** (siehe 11.3.1.) und Alkane der Bruttoformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  enthaltend, 14% spirocyclischer Äther **2** [5], 8% tricyclischer Äther **4**, 4% eines unbekanntes, mit **1** isomeren Äthers, 43% tricyclischer Äther **3**, 4% bicyclischer Alkohol **5**, 5% Alkohol **6** [5] sowie 16% nicht untersuchte Substanzgemische und Polymere.

*b*) 7,55 g (38,9 mmol) **1** wurden in 550 ml Propan-2-ol (0,070 M Lösung) in der Anordnung *A* 16,5 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 63% bestrahlt (Säule I, 180°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 1:1:1). Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt: 8% Kohlenwasserstoffgemisch, 16% spirocyclischer Äther **2** [5], 18% tricyclischer Äther **4**, 15% tricyclischer Äther **3**, 20% bicyclischer Alkohol **5**, 11% Alkohol **6** [5] sowie 12% nicht untersuchte Substanzgemische.



c) 6,81 g (35,1 mmol) **1** wurden in 550 ml Toluol (0,063 M Lösung) in der Anordnung A 21 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 75% bestrahlt (Säule I, 180°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 1:1:1). Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt<sup>17)</sup>: 7% spirocyclischer Äther **2** [5], 5% tricyclischer Äther **4**, 37% tricyclischer Äther **3**, 27% bicyclischer Alkohol **5**, 10% Alkohol **6** [5] sowie 14% nicht untersuchte Substanzgemische.

d) 79,4 mg (0,411 mmol) **1** wurden in 10 ml Benzol zusammen mit 119,2 mg (0,408 mmol) *n*-Bu<sub>3</sub>SnD 22 Std. in der Anordnung G bestrahlt. Das Rohprodukt der Photolyse zeigte im MS. keinen Deuterium-Einbau. Aus der Chromatographie an Kieselgel «reinst» in Hexan/Pentan/Äther 2:1:1 isolierte man 8,7 mg **2** (11%), das im MS. ebenfalls kein Deuterium aufwies.

2.2. Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von **1**. – 2.2.1. Alkane der Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>. MS.: *m/e* = 142 (8, M<sup>+</sup>/C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>), 113 (10), 99 (33), 98 (29), 71 (62), 70 (100), 57 (61), 55 (29), 43 (97), 41 (29). – IR.: 2950 *s*, 2920 *s*, 2860 *s*, 1465 *m*, 1455 *m*, 1380 *m*, 1120 *w*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,70–1,05/*t* stark strukturiertes *m*; 1,05–1,80/wenig strukturiertes *m*. Die Integrale über die beiden *m* verhalten sich annähernd wie 1:1.

2.2.2. 2,2,6 $\alpha$ ,7-Tetramethyl-10 $\beta$ -oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan (**3**). Smp. 132–134° (aus der Sublimation bei 56°/0,5 Torr).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,42 H 11,41%

MS.: *m/e* = 194 (35, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O), wird wie das isomere Keton **1** fragmentiert. – IR.: 2960 *s*, 2920 *s*, 2860 *s*, 1460 *s*, 1440 *m*, 1420 *w*, 1382 *m*, 1370 *s*, 1330 *w*, 1285 *s*, 1240 *m*, 1220 *m*, 1190 *w* *S*, 1180 *w*, 1170 *w*, 1155 *s*, 1140 *s*, 1100 *w*, 1080 *s*, 1050 *m*, 1025 *w*, 1010 *w*, 970 *m*, 950 *w*, 930 *w*, 910 *s*, 875 *s*, 850 *m*, 830 *w*, 650 *w*. – <sup>1</sup>H-NMR. (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N): 0,59/*s*, H<sub>3</sub>C–C(2); 0,95/*s*, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,38+1,46/*s*, H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(7); 0,76–2,54/*m*, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+2 H–C(8)+2 H–C(9). – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,64/*s*, H<sub>3</sub>C–C(2); 1,00/*s*, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,30/*s*, H<sub>3</sub>C–C(2); 1,40/*s*, H<sub>3</sub>C–C(7); 0,90–2,56/*m*, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+2 H–C(8)+2 H–C(9). Verschiebungsversuche<sup>18)</sup>: 19,4 mg **3** wurden versetzt mit:

Eu(fod) <sub>3</sub>	C(2)– CH <sub>3</sub>	C(6)– CH <sub>3</sub>	C(2)– CH <sub>3</sub>	C(7)– CH <sub>3</sub>	Eu(fod) <sub>3</sub>	C(2)– CH <sub>3</sub>	C(6)– CH <sub>3</sub>	C(2)– CH <sub>3</sub>	C(7)– CH <sub>3</sub>
6,1 mg	0,90	1,27	1,88	1,88	91,4 mg	4,58	5,03	8,33	9,33
10,6 mg	1,10	1,47	2,23	2,29	100,8 mg	4,87	5,35	8,83	9,88
19,5 mg	1,51	1,89	2,95	3,13	123,2 mg	5,37	5,85	9,75	10,88
30,6 mg	2,02	2,41	3,85	4,17	142,9 mg	5,61	6,11	10,22	11,34
39,6 mg	2,42	2,82	4,55	5,01	162,4 mg	5,76	6,27	10,50	11,63
49,5 mg	2,91	3,32	5,42	6,02	182,8 mg	5,85	6,36	10,68	11,80
58,9 mg	3,31	3,73	6,10	6,80	200,9 mg	5,91	6,42	10,78	11,90
72,5 mg	3,88	4,31	7,11	7,94	246,6 mg	6,00	6,51	10,98	12,08
83,4 mg	4,31	4,75	7,86	8,81	303,2 mg	6,05	6,57	11,11	12,20

Bei der Zugabe von 303,2 mg Eu(fod)<sub>3</sub> sieht man ein *m* bei 16,49+14,62+10,92+10,01, welches je einem H-Atom entspricht.

<sup>13</sup>C-NMR.<sup>19)</sup> (CDCl<sub>3</sub>): *q* bei 23,23+23,27+23,75+26,20; *t* bei 18,42+20,68+33,97+38,95+41,18; *s* bei 32,58+56,69+88,79+88,43. – UV. (0,96 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

2.2.3. 1,3,6,7-Tetramethyl-2-oxa-tricyclo[4.4.0.0<sup>3,7</sup>]decan (**4**). Smp. 156–158° (aus der Sublimation bei 40°/0,02 Torr).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,32 H 11,40%

MS.: *m/e* = 194 (34, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O), 179 (31), 176 (15), 161 (41), 136 (59), 124 (21), 123 (100), 122 (10), 121 (80), 119 (16), 109 (52), 107 (13), 105 (11), 95 (23), 93 (23), 91 (13), 81 (28), 70 (12), 69 (8), 67 (15), 55 (15), 43 (50), 41 (22). – IR.: 2980 *s*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2900 *s* *S*, 2880 *s* *S*, 2865 *s* *S*,

<sup>17)</sup> Der Anteil der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe konnte nicht bestimmt werden, da die Kohlenwasserstoffe einerseits im GC. vom Lsgm. überlagert, andererseits beim Einengen der Photolyse Lösung zusammen mit dem Toluol abdestilliert wurden.

<sup>18)</sup> Wir danken Herrn R. Kirchen für die präzise Durchführung dieser Experimente.

<sup>19)</sup> Wir danken Herrn Dr. F. W. Wehrli, Varian AG, Zug, für die Aufnahme dieser Spektren.

2850 s S, 1482 m, 1465 s, 1455 m S, 1440 m, 1380 m S, 1375 s, 1370 m, 1335 w, 1315 m, 1280 w, 1260 w, 1230 w, 1215 w, 1195 m, 1170 m, 1140 m, 1120 m, 1105 m, 1080 m, 1060 w, 1050 w, 1030 s, 1010 w, 980 w, 965 w, 930 s, 910 s, 890 w, 845 m, 645 w. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,67 + 0,89/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,09 + 1,12/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ; 1,00–2,05/m, 2 H–C(4) + 2 H–C(5) + 2 H–C(8) + 2 H–C(9) + 2 H–C(10). Verschiebungsversuch [11,6 mg **4** und 4,0 mg Eu(fod)<sub>3</sub>]: 0,83 + 1,06/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,47/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(1) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ . –  $^{13}\text{C-NMR.}^{19}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *q* bei 12,68 + 15,07 + 18,02 + 21,52; *t* bei 19,78 + 28,83 + 29,08 + 32,35 + 36,35; *s* bei 49,00 + 49,74 + 82,13 + 87,51. – UV. (0,388 mg/10 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

2.2.4. 2,2,6 $\beta$ ,7 $\beta$ -Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7 $\alpha$ -ol (**5**). Sdp. 93°/1,5 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,25 H 11,47%

MS.: *m/e* = 194 (5,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ), 179 (28), 176 (43), 161 (82), 136 (52), 123 (40), 122 (10), 121 (100), 119 (29), 109 (22), 107 (22), 106 (14), 105 (22), 95 (32), 93 (32), 91 (17), 81 (27), 79 (16), 77 (10), 69 (23), 67 (12), 55 (15), 43 (45), 41 (17). – IR.: 3625 w, 3590 m, 3560–3400 m, 3055 m, 2990 s S, 2960 s, 2920 s, 2900 s S, 2865 s, 2845 s, 1628 w, 1475 m S, 1460 s, 1450 m, 1440 m, 1385 m S, 1380 s, 1370 s, 1360 w, 1340 s, 1335 m, 1300 w, 1265 m, 1255 m, 1225 m, 1210 m, 1190 w, 1180 w, 1165 m, 1155 m, 1120 w, 1090 s, 1070 s, 1055 w S, 1045 w, 1035 m, 1005 m, 985 m S, 980 m, 965 w, 950 w, 935 w, 918 s, 910 s, 870 w, 860 m, 845 m, 680 s, 655 w. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,00 + 1,10 + 1,12 + 1,13/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,47/s, HO–C(7); 0,90–1,96/m, 2 H–C(3) + 2 H–C(4) + 2 H–C(5); 2,15/AB-System, Zentrum des A-Teils bei 2,08, *J* = 16, *J* = 3, Zentrum des B-Teils bei 2,42, *J* = 16, *J* = 2, H–C(8); 5,26–5,38/m,  $w_{1/2}$  = 6, H–C(9). Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen den beiden H–C(8) und dem H–C(9) nachgewiesen werden. Verschiebungsversuch [25,9 mg **5** und 6,1 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,24 + 1,27 + 1,35/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 2,01/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ . –  $^{13}\text{C-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *q* bei 20,42 + 22,40 + 29,16 + 31,10; *t* bei 18,77 + 29,32 + 40,31 + 44,68; *d* bei 117,41; *s* bei 33,76 + 51,69 + 82,51 + 156,78. – UV. (0,42 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 225 nm.

2.3. Herstellung und Eigenschaften von Dihydro- $\beta$ -jonon-*d*<sub>5</sub> (**48**). 1,94 g (10,0 mmol) **1** wurden nach Vorschrift B deuteriert. Man isolierte 1,92 g (96%) **48**; Sdp. 65°/0,02 Torr. – MS.: *m/e* = 199 (8,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ ,  $d_5 > 99\%$ ), 184 (8), 181 (10), 166 (16), 136 (25), 123 (20), 121 (55), 108 (14), 107 (17), 105 (13), 97 (16), 95 (17), 93 (38), 91 (24), 81 (25), 79 (29), 77 (21), 69 (11), 67 (15), 65 (12), 56 (10), 55 (20), 53 (18), 46 (100), 45 (20), 43 (15), 41 (37). – IR.: 2955 s, 2920 s, 2910 s, 2860 m, 2250 w, 2210 w, 2180 w, 2130 w, 2100 w, 1710 s, 1470 w, 1455 m, 1383 m, 1375 m, 1360 m, 1295 w, 1240 s, 1055 m. –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,02/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ ; 1,62/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ; 1,2–2,1/m, 2 H–C(3') + 2 H–C(4') + 2 H–C(5'); 2,2–2,4/singulettoides m,  $w_{1/2}$  = 5, 2 H–C(4).

2.4. Photolyse von **48**. 1,07 g (5,51 mmol) **48** wurden in 150 ml *n*-Pentan (0,036 M Lösung) in der Anordnung E bis zu einem Umsatz von 90% bestrahlt. Bei der Aufarbeitung wurden aus dem Rohprodukt lediglich die Äther **49** und **52** gas-chromatographisch abgetrennt (Säule I, 155°).

2.5. Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von **48**. – 2.5.1. 2,10,10-Trimethyl-6-methyliden-7-oxa-spiro[4.5]decan-*d*<sub>5</sub> (**49**). MS.: *m/e* = 199 (70,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ ,  $d_5 > 99\%$ ), 184 (14), 181 (11), 166 (15), 143 (25), 142 (26), 136 (20), 130 (100), 129 (38), 123 (21), 121 (39), 116 (18), 109 (17), 96 (19), 95 (25), 93 (19), 81 (22), 69 (91), 55 (32), 46 (25), 43 (34), 41 (36). – IR.: 3092 w, 2930 s, 2865 s, 2230 m, 2130 w, 1645 w, 1470 m, 1460 m, 1440 m, 1381 m, 1360 m, 1290 w, 1245 w, 1130 m, 1105 w, 1080 s, 1068 m, 1045 s, 901 s. –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,92/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 0,8–2,4/m, 2 H–C(4) + 2 H–C(7) + 2 H–C(8) + 2 H–C(9); 4,05/s,  $w_{1/2}$  = 5, H–C(2); 4,67–4,76/m,  $w_{1/2}$  = 6 + 4,86–4,92/m,  $w_{1/2}$  = 6,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(6)$ .

2.5.2. 2,2,6 $\alpha$ ,7-Tetramethyl-10 $\beta$ -oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan-*d*<sub>5</sub> (**52**). MS.: *m/e* = 199 (11,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ ,  $d_5 > 99\%$ ), wird wie das isomere Keton **48** fragmentiert. – IR.: 2960 s, 2930 s, 2870 s, 2230 m, 2120 w, 1460 s, 1385 m, 1375 s, 1362 m, 1280 m, 1240 w, 1140 m, 1102 w, 1085 w, 1075 w, 1045 w, 1020 w, 980 w, 940 w, 905 w, 875 m. –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0,67/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,04/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,40/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 0,8–2,6/m, 2 H–C(3) + 2 H–C(4) + 2 H–C(5) + 2 H–C(9).

2.6. Chemische Belege. – 2.6.1. Versuche mit dem Äther **3**.

2.6.1.1. Hydrierung von **3**. 49 mg (0,252 mmol) **3** wurden nach Vorschrift D hydriert. Nebst 6,1 mg unverändertem **3** wurde ausschliesslich *cis*-Tetrahydrojonon (**53**) isoliert. **53** wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen auch aus  $\alpha$ -Jonon erhalten. Rührte man **3** zusammen mit dem Hydrierungskatalysator in Abwesenheit von Wasserstoff, so ging **3** keine Reaktion ein.

cis-Tetrahydrojonon (**53**). Sdp. 55°/0,08 Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,27 H 12,29%

MS.:  $m/e = 196$  (23, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O), 181 (17), 163 (24), 139 (17), 138 (27), 123 (52), 111 (16), 109 (23), 96 (18), 95 (44), 83 (29), 82 (58), 81 (32), 71 (24), 69 (59), 68 (27), 67 (26), 55 (47), 43 (100), 41 (56). -- IR.: 2960s, 2925s, 2900s S, 2865s, 2850s, 1720s, 1475m S, 1470m S, 1460m, 1450m, 1440m S, 1410w, 1385m, 1365m, 1355s, 1285w, 1255w, 1220w, 1160m, 1080w, 1055w, 970w, 945w, 895w. -- <sup>1</sup>H-NMR.: 0,82–0,97/Signalschar, H<sub>3</sub>C–C(2') + 2 H<sub>3</sub>C–C(6'); 0,90–2,14/m, 2H–C(4) + H–C(1') + H–C(2') + 2 H–C(3') + 2 H–C(4') + 2 H–C(5'); 2,06/s, 3 H–C(1); 2,14–2,50/m, 2 H–C(3). -- UV. (n-Pentan): 285 (40).

2.6.1.2. *Versuche zur Reduktion von 3 mit LiAlH<sub>4</sub>*. 43,3 mg (0,223 mmol) **3** wurden zusammen mit 160 mg (4,22 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 60 ml abs. Benzol 4 Tage nach Vorschrift E unter Rückfluss gekocht, wobei **3** quantitativ in Dihydro-β-jonol (**6**) [5] umgewandelt wurde. Kochte man den gleichen Ansatz 4 Tage in abs. Äther oder in abs. Tetrahydrofuran unter Rückfluss, so lag in beiden Fällen **3** unverändert vor. Ebenfalls keine Reaktion wurde für **3** beobachtet, wenn man **3** ohne LiAlH<sub>4</sub> 4 Tage unter Rückfluss in Benzol kochte.

2.6.1.3. *Reduktive Spaltung von 3 mit Li in Äthylendiamin*. 217,3 mg (1,120 mmol) **3** und 250 mg (36,1 mmol) Li wurden nach Vorschrift F zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde an 70 g Kieselgel «reinst» (Hexan/Pentan/Äther 2:1:1) chromatographiert. Es resultierten 12,8 mg (6%) eines mit **55** isomeren, nicht identifizierten tertiären Alkohols mit einer sekundären Methylgruppe, 74,4 mg (37%) **55** und 113,1 mg (57%) **6** [5].

2,2,6α,7α-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]nonan-1β-ol (**55**). Smp. 74–77° (aus der Sublimation).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,44 H 12,32%

MS.:  $m/e = 196$  (3, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O), 181 (3), 178 (4), 163 (15), 154 (23), 139 (34), 138 (14), 137 (12), 125 (12), 123 (14), 121 (16), 111 (23), 109 (26), 107 (16), 98 (20), 97 (22), 96 (62), 95 (25), 93 (16), 85 (45), 84 (26), 83 (23), 81 (36), 71 (50), 69 (51), 55 (37), 43 (100), 41 (45). -- IR.: 3625m, 3580–3420w, 3030m S, 2990s, 2935s, 2880s, 2850m, 1480m, 1460m, 1435w, 1393s, 1382s, 1370m, 1310w, 1235w, 1200w, 1185s, 1120m, 1075m, 1040m, 1015w, 990w, 965w, 940m, 915s, 895w, 875w. -- <sup>1</sup>H-NMR.: 1,20+1,29+1,35/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(6); 1,25/d, J = 7, H<sub>3</sub>C–C(7); 0,75/s, HO–C(1); 0,90–2,08/m, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+2 H–C(8)+2 H–C(9); 2,90/Sechslinien-system, H–C(7). Durch Doppelresonanzexperimente konnte die Kopplung zwischen H–C(7) und H<sub>3</sub>C–C(7) nachgewiesen werden. Verschiebungsversuch [12,3 mg **55** und 4,56 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,61/d, J = 7, H<sub>3</sub>C–C(7); 1,71+2,22+3,09/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(6). -- UV. (0,50 mg/5 ml n-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

2.6.1.4. *Säurekatalysierte Isomerisierung von 3 zu 1*. -- a) 146,2 mg (0,753 mmol) **3** wurden zusammen mit 10 g saurem Aluminiumoxid (Woelm, anionotrop, Aktivitätsstufe I) in 20 ml n-Pentan aufgenommen und 14 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Aufarbeiten fiel quantitativ **1** an. -- b) Gab man zur <sup>1</sup>H-NMR.-Lösung von **3** etwas CF<sub>3</sub>COOH, so wurde **3** sofort zu **1** isomerisiert.

2.6.1.5. *Thermische Isomerisierung von 3 zu 1*. 50 mg (0,257 mmol) **3** wurden 12 Std. bei 190° nach Vorschrift C pyrolysiert, wobei **3** quantitativ zu **1** isomerisiert wurde.

2.6.1.6. *Photolyse von 3 in Gegenwart von 1*. 140,3 mg (0,723 mmol) **3** wurden zusammen mit 36,8 mg (0,189 mmol) **1** in 10 ml n-Pentan in der Anordnung K 7,5 Std. bestrahlt. Es wurden nur die Photoreaktionen von **1** beobachtet (Säule I, 171°). Die Bestrahlung wurde nach dem Zusatz von 2 ml Benzol 2 Std. fortgesetzt. Bei Abbruch des Versuches lag **3** unverändert vor.

2.6.2. *Versuche mit dem Äther 4*. -- 2.6.2.1. *Hydrierung von 4*. 5,2 mg (0,0268 mmol) **4** wurden gemäss Vorschrift D 1 Tag behandelt. Es wurde nur Ausgangsmaterial isoliert.

2.6.2.2. *Reaktion von 4 mit LiAlH<sub>4</sub>*. 9,1 mg (0,0469 mmol) **4** und 85,6 mg (2,25 mmol) LiAlH<sub>4</sub> wurden in 25 ml abs. Benzol gemäss Vorschrift E 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Es lag nur unverändertes **4** vor.

2.6.2.3. *Reaktion von 4 mit Li in Äthylendiamin*. 14,1 mg (0,0727 mmol) **4** und 270 mg (39,0 mmol) Li wurden nach Vorschrift F zur Reaktion gebracht. Nach der Chromatographie an 15 g Kieselgel «reinst» (Hexan/Pentan/Äther 2:1:1) konnten nebst Edukt nur 0,5 mg (ungefähr 4%) eines nicht untersuchten Produktgemisches isoliert werden.

2.6.2.4. *Einwirkung von Säure auf 4*. 1 ml Säure-Lösung (10 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50 \text{ ml H}_2\text{O} + 150 \text{ ml Äthanol}$ ) wurde zu 6,0 mg (0,0309 mmol) **4** gegeben und 1 Tag bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde mit Äther verdünnt, 2mal mit 2N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung extrahiert und dann wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt bestand noch hauptsächlich aus Edukt **4**; das DC. zeigte die Bildung von mindestens 7 weiteren Verbindungen an.

2.6.2.5. *Pyrolyse von 4*. 4,2 mg (0,0216 mmol) **4** wurden 20 Std. bei  $282^\circ$  nach Vorschrift C behandelt. Nebst unverändertem **4** konnten im IR. nur Spuren einer Carbonyl-Verbindung festgestellt werden ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ).

2.6.3. *Versuche mit dem bicyclischen Alkohol 5*. – 2.6.3.1. *Hydrierung von 5*. 98,6 mg (0,509 mmol) **5** wurden nach Vorschrift D 3 Tage hydriert. Man erhielt 95,3 mg (95%) 2,2,6 $\beta$ ,7 $\beta$ -Tetramethylbicyclo[4.3.0]nonan-7 $\alpha$ -ol (**65**); Smp. 63–65°, Sdp.  $69^\circ/0,05 \text{ Torr}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$  (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,61 H 12,22%

MS.:  $m/e = 196$  (10,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ ), 181 (8), 178 (6), 163 (28), 138 (13), 125 (28), 124 (12), 123 (27), 122 (13), 109 (26), 107 (10), 95 (24), 93 (13), 83 (30), 82 (24), 81 (19), 79 (10), 72 (19), 71 (26), 70 (11), 69 (100), 68 (12), 67 (25), 57 (21), 55 (23), 43 (33), 41 (26). – IR.: 3625  $m$ , 3580 bis 3400  $w$ , 2995  $m$  S, 2950  $s$ , 2930  $s$ , 2900  $s$  S, 2865  $s$ , 1470  $m$ , 1445  $m$ , 1385  $m$  S, 1380  $s$ , 1370  $m$ , 1360  $w$ , 1340  $w$ , 1325  $w$ , 1295  $w$ , 1270  $w$ , 1215  $m$ , 1175  $m$ , 1125  $m$ , 1110  $m$ , 1095  $w$  S, 1070  $w$ , 1055  $w$ , 990  $m$ , 965  $m$ , 955  $w$ , 935  $m$ , 920  $m$ . –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,81 + 0,97 + 1,02/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,10/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,18/s,  $\text{HO}-\text{C}(7)$ ; 0,70–1,95/ $m$ ,  $\text{H}-\text{C}(1) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5) + 2 \text{H}-\text{C}(8) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ . Verschiebungsversuch [22,0 mg **65** und 4,95 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 1,01 + 1,26 + 1,65/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 2,22/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ . – UV. (0,55 mg/5 ml  $n$ -Pentan): leer oberhalb 210 nm.

2.6.3.2. *Dehydratisierung von 5*. 198,2 mg (1,022 mmol) **5** wurden in 5 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 0,2 ml (2,18 mmol)  $\text{POCl}_3$  versetzt. Das Gemisch wurde 1 Tag bei  $90^\circ$  gerührt und dann auf Eis gegossen. Die wässrige Phase wurde mit Äther extrahiert, die org. Phase 2mal mit 2N HCl gewaschen und dann wie üblich aufgearbeitet; Reste von Pyridin wurden azeotrop mit Benzol entfernt. Als Produkt erhielt man das Dien **57** [17].

2.6.3.3. *Bestrahlungen von 5*. – a) 128,2 mg (0,660 mmol) **5** wurden zusammen mit 18,4 mg **1** in 10 ml  $n$ -Pentan in der Anordnung K 7,5 Std. photolysiert. Es trat nur die Photoreaktion von **1** auf (Säule I,  $171^\circ$ ). Die Bestrahlung wurde nach Zusatz von 2 ml Benzol 2 Std. fortgesetzt; es wurde keine Reaktion von **5** beobachtet. – b) 39,0 mg (0,201 mmol) **5** wurden in 5 ml Benzol 10 Std. in der Anordnung K photolysiert; das Edukt wurde nicht verändert (Säule I,  $169^\circ$ ). – c) 49,0 mg (0,252 mmol) **5** wurden in Gegenwart von 46 mg Phenol in 10 ml UV.-Diäthyläther 30 Std. in der Anordnung L photolysiert. Die Verbindung **5** blieb stabil (Säule I,  $194^\circ$ )<sup>20)</sup>.

2.6.4. *Synthese von 2,2,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7 $\beta$ -ol (63)*. – 2.6.4.1. *Darstellung von 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propionsäurechlorid (59)*. Zur Lösung von 3,92 g (20 mmol) 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propionsäure (**58**) [5] und 1,74 g (22 mmol) abs. Pyridin in 40 ml abs. Äther wurde die Lösung von 2,5 g (21 mmol) Thionylchlorid in 20 ml abs. Äther unter Rühren und Eiskühlung getropft. Man rührte das Reaktionsgut über Nacht bei RT., filtrierte und arbeitete das Filtrat auf. An Rohprodukt fielen 4,28 g (100%) **59** an. Für die Analytik wurde eine kleine Menge im Kugelrohr bei  $64^\circ/0,01 \text{ Torr}$  destilliert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}$  Ber. C 67,12 H 8,92 Cl 16,51% Gef. C 67,27 H 8,94 Cl 16,31%

MS.:  $m/e = 216$  (6), 214 (20,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}$ ), 201 (23), 199 (68), 179 (14), 163 (38), 135 (30), 123 (47), 121 (100), 119 (24), 109 (10), 107 (34), 105 (21), 95 (28), 94 (15), 93 (48), 91 (31), 81 (33), 79 (40), 77 (27), 69 (15), 67 (23), 65 (15), 55 (39), 53 (24), 43 (18), 41 (50). – IR.: 2960  $s$ , 2940  $s$ , 2910  $s$  S, 2870  $s$ , 2835  $m$ , 1805  $s$ , 1475  $m$ , 1460  $m$ , 1440  $w$ , 1410  $m$ , 1385  $w$ , 1380  $w$ , 1360  $m$ , 1345  $w$ , 1340  $w$ , 1300  $w$ , 1275  $w$ , 1255  $w$ , 1200  $w$ , 1160  $w$ , 1125  $w$ , 1115  $w$ , 1070  $w$ , 1030  $m$ , 1010  $m$ , 1000  $m$  S, 960  $m$ , 950  $s$ , 885  $w$ , 860  $w$ , 835  $w$ , 660  $m$ . –  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,02/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ ; 1,64/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ; 1,30–1,72/ $br$ .  $m$ , 2  $\text{H}-\text{C}(4') + 2 \text{H}-\text{C}(5')$ ; 1,80–2,03/triplettoides  $m$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3')$ ; 2,28–2,52/ $m$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ ; 2,70–3,00/ $m$ , 2  $\text{H}-\text{C}(2)$ .

2.6.4.2. *Cyclisierung von 59*. 5,0 g (191 mmol) Zinntetrachlorid wurden in 5 ml 1,2-Dichloräthan gelöst und unter Rühren bei  $0^\circ$  zu einer Lösung von 4,1 g (191 mmol) **59** in 20 ml 1,2-Dichloräthan getropft. Nach 2stdg. Rühren bei  $0^\circ$  wurde die Mischung auf Eis gegossen. Die

<sup>20)</sup> Zur Methodik vgl. [31].

Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase 2mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt 3,84 g eines braunen, mit Kristallen durchsetzten Öes. Nach der Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/Hexan/Essigester 45:45:10) fielen 2,6 g (63%) *1-Chlor-2,2,6-trimethyl-bicyclo[4.3.0]nonan-7-on* (**60**) an; Smp.  $148^\circ$  (aus der Sublimation).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}$  Ber. C 67,12 H 8,92 Cl 16,51% Gef. C 67,23 H 8,91 Cl 16,43%

MS.:  $m/e = 216$  (8), 214 (25,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ClO}$ ), 201 (32), 200 (12), 199 (100), 163 (33), 135 (20), 131 (14), 123 (40), 121 (52), 119 (14), 107 (22), 105 (11), 97 (20), 95 (15), 93 (24), 91 (20), 82 (28), 81 (26), 79 (29), 77 (20), 69 (26), 67 (24), 65 (14), 55 (31), 53 (23), 43 (14), 41 (63). – IR.: 3010 *m*, 2980 *s*, 2950 *s*, 2870 *s*, 1750 *s*, 1470 *s*, 1445 *m* S, 1410 *s*, 1390 *m*, 1380 *s*, 1370 *m*, 1340 *w*, 1305 *w*, 1270 *m*, 1240 *m*, 1215 *w*, 1170 *s*, 1150 *m*, 1115 *w*, 1095 *s*, 1060 *m*, 1050 *m*, 1030 *m*, 1020 *m*, 1000 *w*, 975 *m*, 955 *m*, 940 *w*, 895 *m*, 870 *w*, 860 *m*, 710 *s*. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,12 + 1,25 + 1,35/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,2–1,9/*br. m*, 2  $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$ ; 2,15–2,65/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(8) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ .

2.6.4.3. *HCl-Abspaltung aus 60*. 500 mg **60** wurden 6 Std. in 20 ml *N,N*-Dimethylanilin unter Argon auf  $190^\circ$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Äther zugegeben, das *N,N*-Dimethylanilin wurde mit 2*N* Salzsäure extrahiert. Die Ätherphase wurde neutral gewaschen und normal aufgearbeitet. Nach der Säulenchromatographie an 70 g Kieselgel (Pentan/Hexan/Essigester 45:45:10) und nach Destillation der Fraktionen erhielt man 126 mg **62** (30%) und 190 mg **61** (46%).

2,2,6-Trimethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(*1*)-en-7-on (**62**). Farbloses Öl, Sdp.  $60^\circ/0,05$  Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178,26) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,61 H 10,08%

MS.:  $m/e = 178$  (19,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ ), 150 (46), 136 (12), 135 (100), 107 (23), 94 (15), 93 (23), 91 (15), 79 (22), 77 (12), 55 (13), 41 (19). – IR.: 3070 *w*, 3000 *s* S, 2970 *s*, 2940 *s*, 2920 *s* S, 2900 *s* S, 2870 *s*, 2850 *m*, 2800 *w*, 1750 *s*, 1630 *w*, 1465 *s*, 1445 *m*, 1410 *m*, 1385 *m*, 1370 *s*, 1365 *m*, 1340 *w*, 1330 *w*, 1315 *w*, 1300 *w*, 1265 *m*, 1250 *w*, 1230 *m*, 1205 *m*, 1190 *w*, 1160 *m*, 1120 *m*, 1070 *m*, 1050 *s*, 1040 *m*, 1010 *w*, 990 *m*, 980 *s*, 965 *w*, 950 *w*, 915 *w*, 900 *w*, 870 *w*, 685 *w*, 665 *s*. –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,16 + 1,18 + 1,27/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,2–2,0/*br. m*, 2  $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$ ; 2,89/*doublet*iertes *AB*-System, 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ ,  $\nu_A = 2,78$  und  $\nu_B = 3,00$ ,  $J = 23$ ,  $J = 3$ ,  $J = 2$ ; 5,64 *triplettoides*  $d \times d$ ,  $J = 3$ ,  $J = 2$ . Durch Doppelresonanzexperimente wurden die Kopplungen zwischen den beiden  $\text{H}-\text{C}(8)$  und  $\text{H}-\text{C}(9)$  nachgewiesen. – UV. (*n*-Pentan): 286 (24).

2,2,6-Trimethyl-bicyclo[4.3.0]non-8-en-7-on (**61**). Farbloses Öl, Sdp.  $65^\circ/0,05$  Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$  (178,26) Ber. C 80,85 H 10,18% Gef. C 80,66 H 10,10%

MS.:  $m/e = 178$  (7,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ ), 109 (16), 97 (11), 96 (100), 79 (11), 55 (12), 41 (17). – IR.: 3080 *w* S, 3070 *w*, 3050 *w* S, 2990 *m* S, 2960 *s*, 2940 *s*, 2920 *s* S, 2875 *s*, 2850 *m* S, 1715 *s*, 1590 *m*, 1470 *s*, 1460 *s*, 1445 *m* S, 1390 *m*, 1380 *s*, 1370 *m*, 1350 *m*, 1335 *m*, 1315 *w*, 1275 *w*, 1255 *w*, 1225 *m*, 1190 *m*, 1160 *m*, 1140 *m*, 1130 *m*, 1105 *w*, 1080 *m*, 1070 *m*, 1040 *w*, 980 *w*, 960 *w*, 950 *w*, 900 *m*, 880 *w*, 870 *w*, 860 *w*, 695 *w*, 685 *w*, 655 *w*. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,98 + 1,15/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,2–1,8/*br. m*, 2  $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$ ; 2,30/*t*,  $J = 2$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ ; 6,05/*d*  $\times$  *d*,  $J = 6$ ,  $J = 2$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ ; 7,48/*d*  $\times$  *d*,  $J = 6$ ,  $J = 2$ ,  $\text{H}-\text{C}(9)$ ; Einstrahlung bei 7,48 oder bei 6,05 wandelt *t* bei 2,30 in ein *d* um; wird bei 2,30 eingestrahlt, so gehen die beiden  $d \times d$  in 2 *d* über. – UV. (*n*-Pentan): 222 (8320).

2.6.4.4. *Umsatz der 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propionsäure (58) mit Trifluoressigsäureanhydrid*. 3,92 g (20 mmol) **58** [5] wurden unter Eiskühlung in 4,2 g (20 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid eingetragen. Nachdem die dunkelrot gefärbte Mischung 2 Std. bei RT. gestanden war, wurde sie 30 Min. auf  $30-40^\circ$  erwärmt und anschliessend in ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gegossen. Es wurde 3mal mit je 100 ml Äther extrahiert; die vereinigten Ätherphasen wurden neutral gewaschen und aufgearbeitet, wobei 3,6 g (100%) braunes Öl resultierten. Nach der Destillation (Sdp.  $57-61^\circ/0,2$  Torr) wurde das komplexe Produktgemisch an 400 g Kieselgel (Pentan/Hexan/Essigester 45:45:10) chromatographiert. Es fielen neben 742 mg einer Fraktion 1, die nach dem  $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum 65% **62** (entspricht 14%) und 35% eines nicht identifizierten Umlagerungsproduktes enthielt, 1,76 g einer aus Umlagerungsprodukten bestehenden Fraktion 2 und schliesslich 35 mg *Keton 61* (1%) als Fraktion 3 an. Aus Fraktion 1 konnte durch präp. GC. [SE 52, 20% Silicon Gum Rubber SE 52 auf Chromosorb W (60/80, AW/DMCS)] reines *Keton 62* erhalten werden.

2.6.4.5. *Darstellung von 2,2,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ -Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7 $\beta$ -ol (63) aus 62.* 126 mg **62** wurden in 5 ml abs. Äther gelöst und zu 30 ml einer Grignard-Lösung, die aus 100 mg Magnesium und 0,2 ml Methyljodid bereitet wurde, unter Rühren getropft. Nach 4stdg. Erhitzen unter Rückfluss wurde ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben. Die Ätherphase wurde abgetrennt und aufgearbeitet. Der Rückstand wurde aus wenig Pentan umkristallisiert: 70 mg (51%) **63**; farblose Nadeln, Smp. 100–102°.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,13 H 11,25%

MS.:  $m/e = 194$  (7, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O), 179 (22), 176 (33), 162 (10), 161 (62), 136 (45), 123 (36), 122 (12), 121 (78), 119 (27), 109 (24), 107 (20), 106 (14), 105 (22), 95 (30), 93 (27), 91 (17), 82 (11), 81 (29), 79 (17), 77 (11), 71 (10), 69 (31), 67 (13), 57 (10), 55 (22), 43 (100), 41 (32). - IR.: 3630 *m*, 3490 *w* br., 3050 *w*, 2960 *s*, 2950 *s*, 2920 *s*, 2870 *s*, 2840 *s*, 1635 *w*, 1465 *s*, 1450 *m* S, 1380 *m*, 1365 *s*, 1335 *m*, 1325 *m*, 1300 *w*, 1275 *w*, 1180 *m*, 1165 *w*, 1150 *w*, 1100 *m*, 1085 *m*, 1070 *w*, 1055 *w*, 1035 *m*, 1010 *m*, 990 *w*, 970 *w*, 940 *s*, 910 *m*, 865 *w*, 855 *w*, 850 *w*, 670 *m*, 650 *m*. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,10 + 1,12/*s*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2); 1,16/*s*, H<sub>3</sub>C-C(6); 1,23/*s*, H<sub>3</sub>C-C(7); 1,25–1,9/*br. m*, 2 H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(5); 1,55/*s*, HO-C(7); 2,30/*dublettirtes AB-System*, 2 H-C(8),  $\nu_A = 2,17$  und  $\nu_B = 2,43$ ,  $J = 15$ ,  $J = 3$ ,  $J = 2$  (wenig aufgespalten); 5,32/*d × d*, H-C(9),  $J = 3$ ,  $J = 2$ . Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen H-C(9) und 2 H-C(8) nachgewiesen werden. Verschiebungsversuch [29 mg **63** und 5,25 mg Eu(dpm)<sub>3</sub> (in CCl<sub>4</sub>): 1,26 + 1,29/*s*, 2 H<sub>3</sub>C-C(2); 1,81/*s*, H<sub>3</sub>C-C(6); 2,09/*s*, H<sub>3</sub>C-C(7). - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>):  $q$  bei 19,70 + 25,15 + 29,09 + 30,92;  $t$  bei 19,15 + 31,50 + 40,66 + 44,92;  $d$  bei 117,30;  $s$  bei 34,00 + 49,64 + 82,73 + 155,97.

**3. 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanal (7).** - 3.1. *Herstellung und Eigenschaften von 7.* Oxydation von 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propan-1-ol (**11**) [5]. 11,07 g (60,5 mmol) **11** wurden mit 58 ml (720 mmol) Pyridin und 36 g (360 mmol) CrO<sub>3</sub> in 500 ml Methylenchlorid nach Vorschrift A oxydiert. Man erhielt 9,11 g (83%) 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanal (**7**); Sdp. 52°/0,06 Torr.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180,28) Ber. C 79,94 H 11,18% Gef. C 79,55 H 11,23%

MS.:  $m/e = 180$  (34, M<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O), 165 (42), 147 (68), 137 (15), 136 (60), 123 (100), 121 (65), 119 (20), 109 (31), 107 (36), 105 (41), 95 (54), 93 (58), 91 (40), 81 (88), 79 (38), 67 (50), 55 (44), 41 (55). - IR.: 2950 *s*, 2920 *s*, 2900 *s* S, 2860 *s*, 2840 *m* S, 2820 *m*, 2810 *m* S, 2700 *s*, 1725 *s*, 1470 *m*, 1455 *m*, 1430 *m*, 1410 *w*, 1380 *m*, 1375 *w* S, 1360 *m*, 1275 *w*, 1255 *w*, 1200 *w*, 1160 *w*, 1115 *w*, 1070 *w*, 1050 *w*, 965 *w*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 1,01/*s*, 2 H<sub>3</sub>C-C(6'); 1,60/*s*, H<sub>3</sub>C-C(2'); 1,18–1,76/*m* + 1,76–2,02/*m* + 2,12–2,58/*m*, 2 H-C(2) + 2 H-C(3) + 2 H-C(3') + 2 H-C(4') + 2 H-C(5'); 9,68/*m*,  $w_{1/2} = 3$ , H-C(1). - UV. (*n*-Pentan): 287 (70); (Propan-2-ol): 295 (80).

3.2. *Photolysen von 7.* - a) 3,57 g (19,83 mmol) **7** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,0396 M Lösung) in der Anordnung A 14 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 90% bestrahlt. Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt (Säule II, 182°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 2:1:1): 14% Kohlenwasserstoffgemisch, in geringen Mengen das Dien **23** (siehe 11.3.1.) und Alkane der Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> enthaltend, 7% spirocyclischer Äther **8** [5], 14% tricyclischer Äther **9**, 20% bicyclischer Alkohol **10**, 4% Alkohol **11** [5], 3% Pentan-Addukt **12**, 28% nicht untersuchte Polymere und Substanzgemische, sowie 10% Aldehyd **7**.

b) 3,81 g (21,16 mmol) **7** wurden in 500 ml Propan-2-ol (0,0423 M Lösung) in der Anordnung A 10 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 90% bestrahlt. Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt (Säule II, 182°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 2:1:1): 13% Kohlenwasserstoffgemisch, 2% spirocyclischer Äther **8** [5], 2% tricyclischer Äther **9**, 20% bicyclischer Alkohol **10**, 14% Alkohol **11** [5] und 32% Propan-2-ol-Addukt **13**, 7% nicht untersuchte Substanzgemische sowie 10% Aldehyd **7**.

3.3. *Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von 7.* - 3.3.1. 2,2,6 $\alpha$ -Trimethyl-10 $\beta$ -oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan (**9**). - MS.:  $m/e = 180$  (43, M<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O), wird wie der isomere Aldehyd **7** fragmentiert. - IR.: 2960 *s*, 2930 *s*, 2860 *s*, 1460 *s*, 1385 *s*, 1370 *s*, 1362 *m*, 1285 *w*, 1255 *w*, 1235 *w*, 1162 *w*, 1148 *w*, 1110 *m*, 1088 *m*, 1065 *m*, 1042 *w*, 1010 *w*, 982 *s*, 890 *s*, 865 *s*. - <sup>1</sup>H-NMR.: 0,65/*s*, H<sub>3</sub>C-C(2); 0,96/*s*, H<sub>3</sub>C-C(6); 1,32/*s*, H<sub>3</sub>C-C(2); 0,80–2,80/*m*, 2 H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(5) + 2 H-C(8) + 2 H-C(9); 4,69/*triplettoides m*,  $w_{1/2} = 5$ , H-C(7). - UV. (0,24 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 220 nm.

3.3.2. 2,2,6 $\beta$ -Trimethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7 $\alpha$ -ol (**10**). Smp. 63–65°.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (180,28) Ber. C 79,94 H 11,18% Gef. C 79,94 H 11,17%

MS.:  $m/e = 180$  (60,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ ), 165 (77), 162 (21), 147 (100), 137 (31), 136 (53), 123 (55), 122 (20), 121 (46), 119 (21), 110 (19), 109 (89), 107 (40), 105 (39), 95 (48), 93 (39), 91 (30), 81 (44), 79 (27), 77 (21), 69 (29), 67 (24), 55 (39), 53 (15), 43 (60), 41 (48). - IR.: 3630 *m*, 3595 *m*, 3560-3260 *w*, 3060 *m*, 2990 *s* S, 2960 *s*, 2930 *s*, 2870 *s*, 2850 *s*, 1635 *w*, 1465 *s*, 1450 *m*, 1445 *m*, 1395 *m*, 1385 *m*, 1372 *m*, 1363 *m*, 1300 *w*, 1285 *w*, 1260 *w*, 1215 *w*, 1190 *w*, 1175 *w*, 1155 *m*, 1135 *m*, 1065 *m*, 1060 *s*, 1047 *s*, 1010 *m*, 985 *w*, 970 *m*, 960 *m*, 920 *m*, 880 *m*, 860 *s*, 850 *w*, 680 *s*. -  $^1\text{H-NMR}$ : 1,09 + 1,11 + 1,14/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 0,80-1,90/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5) + \text{HO}-\text{C}(7)$ ; 2,33/*AB*-System, Zentrum des *A*-Teils bei 2,01,  $J = 17$ ,  $J = 3$ , Zentrum des *B*-Teils bei 2,66,  $J = 17$ ,  $J = 5$ ,  $J = 2$ , 2  $\text{H}-\text{C}(8)$ ; 3,67/*d*,  $J = 5$ ,  $\text{H}-\text{C}(7)$ ; 5,14-5,23/singulettoides *m*,  $\omega_{1/2} = 6$ ,  $\text{H}-\text{C}(9)$ . Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen  $\text{H}-\text{C}(9)$  und 2  $\text{H}-\text{C}(8)$  wie auch zwischen  $\text{H}-\text{C}(7)$  und  $\text{H}-\text{C}(8)$  (*B*-Teil des *AB*-Signals) nachgewiesen werden. Verschiebungsversuch [15 mg **10** und 4,9 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 1,49 + 1,58 + 1,70/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ . - UV. (0,24 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 220 nm.

### 3.3.3. *Pentan-Addukt 12*. Hochviskoses Öl.

$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$  (252,43) Ber. C 80,88 H 12,78% Gef. C 80,90 H 12,80%

MS.:  $m/e = 252$  (17,  $M^+/\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$ ), 237 (4), 234 (1), 219 (15), 181 (10), 163 (22), 149 (14), 138 (28), 137 (22), 136 (30), 135 (30), 127 (37), 123 (100), 121 (42), 109 (28), 107 (47), 95 (62), 93 (42), 86 (38), 81 (72), 72 (70), 71 (45), 69 (57), 55 (60), 43 (74), 41 (71). - IR.: 3650 *m*, 3580-3400 *w* 2965 *s*, 2940 *s*, 2910 *s* S, 2880 *s*, 2840 *m*, 1480 *m* S, 1470 *m*, 1460 *m*, 1440 *w* S, 1435 *w* S, 1385 *m*, 1365 *w*, 1270 *w*, 1255 *w*, 1205 *w*, 1135 *w*, 1060 *w*, 1030 *w*, 970 *w*, 890 *w*. -  $^1\text{H-NMR}$ : 1,01/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,60/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 0,70-2,30/*m*; 1,80/*s*,  $\text{H}-\text{O}-$ ; 3,22-3,63/*m*,  $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ . - UV. (0,29 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 235 nm.

3.3.4. *2-Methyl-5-(2',6',6'-trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2,3-diol (13)*. Hochviskoses Öl, Sdp. 110°/0,01 Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$  (240,37) Ber. C 74,95 H 11,74% Gef. C 74,79 H 11,85%

MS.:  $m/e = 240$  (3,  $M^+/\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$ ), 225 (1), 222 (4), 207 (4), 204 (2), 189 (7), 150 (13), 135 (21), 123 (53), 121 (27), 109 (18), 107 (20), 95 (36), 82 (22), 81 (36), 71 (18), 69 (32), 59 (100), 55 (23), 43 (36), 41 (34). - IR.: 3700-3130 *m*, 2975 *s*, 2940 *s*, 2920 *s* S, 2880 *s*, 2860 *s* S, 2840 *m*, 1475 *m*, 1465 *m*, 1445 *w* S, 1440 *w*, 1385 *m*, 1380 *m*, 1365 *m*, 1345 *w*, 1270 *w*, 1205 *w*, 1165 *m*, 1120 *w*, 1085 *m* S, 1070 *m*, 1010 *w*, 970 *w*, 955 *w*, 935 *w*, 890 *w*. -  $^1\text{H-NMR}$ : 1,01/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,12 + 1,17/*s*, 3  $\text{H}-\text{C}(1) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,60/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 0,70-2,60/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5) + 2 \text{H}-\text{C}(3') + 2 \text{H}-\text{C}(4')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5')$ ; 3,15/*br. s*,  $\text{HO}-\text{C}(2) + \text{HO}-\text{C}(3)$ ; 3,10-3,38/*m*,  $\text{H}-\text{C}(3)$ . - UV. (0,44 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 235 nm.

3.4. *Herstellung von 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanal-d<sub>1</sub> (14)*. - 3.4.1. *Reduktion der Säure 58 mit LiAlD<sub>4</sub>*. 26,9 g (137 mmol) **58** [5] wurden mit 4,92 g (117 mmol)  $\text{LiAlD}_4$  in 500 ml abs. Äther über Nacht bei RT. gemäss Vorschrift *E* reduziert. Es resultierten 24,5 g (97%) *3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propan-1-ol-d<sub>2</sub> (75)*; Sdp. 80°/0,15 Torr. - MS.:  $m/e = 184$  (54,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{D}_2\text{O}$ ,  $d_2 > 99\%$ ), 169 (52), 151 (43), 150 (29) [d.h. 169-19( $\text{HDO}$ )], 128 (38), 124 (55), 123 (100), 109 (26), 107 (26), 95 (59), 93 (41), 81 (58), 73 (34), 69 (36), 55 (34), 43 (34), 41 (53). - IR.: 3630 *m*, 3570-3140 *m*, 2960 *s* S, 2920 *s*, 2900 *s* S, 2860 *s*, 2820 *m*, 2185 *w*, 2080 *w*, 1470 *m*, 1455 *m*, 1435 *m*, 1380 *w*, 1375 *w*, 1360 *m*, 1300 *w*, 1255 *w*, 1215 *w*, 1205 *w*, 1170 *m*, 1125 *m*, 1095 *m*, 1055 *w*, 965 *m* S, 960 *s*, 890 *w*. -  $^1\text{H-NMR}$ : 1,01/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,61/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,3-2,2/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(2) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(3') + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(5)$ ; 2,22/*s*,  $\text{HO}-\text{C}(1)$ .

3.4.2. *Oxydation von 75 zu 14*. 6,0 g (32,6 mmol) **75**, 31,5 ml (391 mmol) Pyridin und 19,55 g (195,5 mmol)  $\text{CrO}_3$  wurden in 400 ml Methylenchlorid nach Vorschrift *A* zur Reaktion gebracht. Man erhielt 4,7 g (80%) *3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propanal-d<sub>1</sub> (14)*; Sdp. 60°/0,06 Torr. - MS.:  $m/e = 181$  (53,  $M^+/\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{DO}$ ,  $d_1 > 99\%$ ), 166 (58), 148 (100), 136 (79), 124 (81), 123 (93), 122 (27), 121 (70), 110 (27), 108 (30), 107 (39), 105 (41), 96 (44), 95 (44), 93 (68), 91 (46), 82 (59), 81 (65), 79 (48), 69 (40), 67 (40), 55 (48), 41 (68). - IR.: 2960 *s*, 2930 *s*, 2900 *s*, 2860 *s*, 2830 *m*, 2185 *w*, 2060 *s*, 1720 *s*, 1475 *s*, 1455 *m*, 1435 *m* S, 1405 *m*, 1385 *m*, 1375 *m*, 1360 *m*, 1335 *w*, 1280 *w*, 1200 *w*, 1170 *w*, 1125 *w*, 1090 *s*, 1060 *w*, 1040 *w*, 985 *w*, 935 *w*, 920 *w*, 890 *w*. -  $^1\text{H-NMR}$ : 1,01/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,59/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,18-2,60/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(2) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(3') + 2 \text{H}-\text{C}(4') + 2 \text{H}-\text{C}(5')$ .

3.5. *Photolyse von 14*. 3,75 g (20,83 mmol) **14** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,0417 M Lösung) 19 Std. bis zu einem Edukturnsatz von 84% in der Anordnung *A* bestrahlt. Die Bestrahlungsprodukte **15**, **16** und **17** wurden gas-chromatographisch abgetrennt (Säule II, 170°).

3.6. *Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von 14*. – 3.6.1. *10,10-Dimethyl-6-methylen-7-oxa-spiro[4.5]decan-d<sub>1</sub>* (**15**). MS.: *m/e* = 181 (31, *M*<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>DO, *d*<sub>1</sub> > 99%), 166 (8), 125 (26), 124 (14), 113 (12), 112 (100), 98 (11), 69 (40), 55 (17), 41 (30). – IR.: 3080 *w*, 2950 *s*, 2930 *s*, 2905 *s*, 2860 *s*, 2850 *s*, 2195 *w*, 2120 *w*, 1645 *w*, 1475 *m*, 1455 *m*, 1440 *m*, 1390 *w*, 1380 *m*, 1360 *w*, 1300 *w*, 1185 *w*, 1155 *w*, 1130 *w*, 1100 *w*, 1090 *m*, 1070 *s*, 1055 *m*, 1035 *w*, 1015 *w*, 995 *w*, 970 *w*, 945 *w*, 925 *w*, 900 *s*. – <sup>1</sup>H-NMR.: gleich dem <sup>1</sup>H-NMR. von **8**, bis auf 3,60–3,85/*m*, H–C(2).

3.6.2. *2,2,6α-Trimethyl-10β-oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan-d<sub>1</sub>* (**16**). – MS.: *m/e* = 181 (46, *M*<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>DO, *d*<sub>1</sub> > 99%), wird wie der isomere Aldehyd **14** fragmentiert. – IR.: 2970 *s*, 2950 *s*, 2920 *s*, 2855 *s*, 2180 *w*, 2155 *w*, 1465 *m*, 1455 *s*, 1440 *m*, 1415 *w*, 1380 *m*, 1368 *s*, 1360 *m*, 1330 *w*, 1295 *w*, 1280 *w*, 1250 *w*, 1215 *w*, 1160 *w*, 1130 *s*, 1090 *m*, 1075 *m*, 1050 *m*, 1000 *w*, 970 *m*, 925 *w*, 910 *m*, 905 *m*, 895 *m*, 850 *w*. – <sup>1</sup>H-NMR.: gleich dem <sup>1</sup>H-NMR. von **9** bis auf das fehlende Signal bei 4,69.

3.6.3. *2,2,6β-Trimethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7α-ol-d<sub>1</sub>* (**17**). Smp. 69–70°. – MS. *m/e* = 181 (50, *M*<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>DO, *d*<sub>1</sub> > 99%), 166 (66), 163 (23), 148 (100), 138 (21), 136 (40), 124 (28), 123 (32), 121 (35), 110 (32), 109 (53), 96 (28), 95 (26), 93 (30), 81 (28), 69 (26), 55 (34), 43 (53), 41 (68). – IR.: 3620 *m*, 3585 *m*, 3540–3400 *w*, 3050 *m*, 2985 *m*, 2950 *s*, 2920 *s*, 2860 *s*, 2840 *m*, 2190 *w*, 2160 *w*, 1630 *w*, 1475 *w*, 1460 *s*, 1440 *w*, 1380 *m*, 1370 *m*, 1360 *m*, 1300 *m*, 1285 *w*, 1265 *w*, 1220 *w*, 1205 *w*, 1190 *w*, 1175 *w*, 1155 *m*, 1145 *w*, 1085 *m*, 1070 *m*, 1050 *w*, 1040 *w*, 1005 *w*, 975 *m*, 925 *s*, 900 *w*, 855 *w*, 675 *m*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,08+1,10+1,14/*s*, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(6); 1,17/*s*, HO–C(7); 1,00–1,90/*m*, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5); 2,33/*AB*-System, Zentrum des *A*-Teils bei 2,00, *J* = 17, *J* = 3, Zentrum des *B*-Teils bei 2,65, *J* = 17, *J* = 2, 2 H–C(8); 5,16–5,32/*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 6, H–C(9). Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen H–C(9) und 2 H–C(8) nachgewiesen werden.

3.7. *Chemische Belege*. – 3.7.1. *Säurekatalysierte Isomerisierung von 9 zu 7*. Gab man zur <sup>1</sup>H-NMR.-Lösung von **9** etwas CF<sub>3</sub>COOH, so ging die Verbindung **9** sofort in das isomere **7** über.

3.7.2. *Säurekatalysierte Isomerisierung von 16 zu 14*. Gab man zur <sup>1</sup>H-NMR.-Lösung von **16** etwas CF<sub>3</sub>COOH, so ging **16** sofort in den monodeuterierten Aldehyd **14** über.

3.7.3. *Thermische Isomerisierung von 9 zu 7*. 3 mg (0,017 mmol) **9** wurden 7 Std. bei 180° nach Vorschrift *C* pyrolysiert: die Verbindung **9** ging quantitativ in **7** über.

3.7.4. *Oxydation von 10*. 147,6 mg (0,82 mmol) **10**, 779 mg (9,84 mmol) Pyridin und 492 mg (4,92 mmol) CrO<sub>3</sub> wurden in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 75 Min. nach Vorschrift *A* zur Reaktion gebracht. Es resultierten 131,8 mg *Keton 62* (90%; Sdp. 50°/0,02 Torr) (vgl. 2.6.4.3.).

3.7.5. *Reduktion von 62*. – *a*) 22,5 mg (0,1263 mmol) **62** wurden mit 190,8 mg (5,03 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 25 ml abs. Äther über Nacht bei RT. nach Vorschrift *E* zum Alkohol **64** reduziert. – *b*) 32,0 mg (0,1798 mmol) **62** wurden mit 1,019 g (4,01 mmol) LiAlH[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> in 30 ml abs. Äther über Nacht bei RT. nach Vorschrift *E* zum Alkohol **64** reduziert.

*2,2,6β-Trimethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7β-ol* (**64**). Smp. 82° (aus der Sublimation bei 40–42°/0,015 Torr). – MS.: *m/e* = 180 (71, *M*<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O), 165 (79), 162 (12), 147 (100), 137 (39), 136 (47), 123 (58), 121 (47), 109 (60), 107 (48), 105 (38), 95 (52), 93 (42), 91 (31), 81 (46), 69 (34), 67 (28), 55 (43), 43 (63), 41 (54). – IR.: 3630 *m*, 3580–3140 *m*, 3060 *m*, 2990 *s*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2890 *s*, 2870 *s*, 2850 *s*, 1630 *w*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1385 *m*, 1370 *m*, 1360 *m*, 1340 *w*, 1300 *w*, 1245 *w*, 1220 *w*, 1185 *w*, 1135 *w*, 1115 *w*, 1085 *s*, 1070 *m*, 1035 *s*, 1025 *s*, 970 *m*, 950 *w*, 905 *w*, 870 *w*, 855 *w*, 685 *w*, 655 *m*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,03+1,08+1,10/*s*, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(6); 0,80–1,94/*m*, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+HO–C(7); 2,18/*AB*-System, Zentrum des *A*-Teils bei 2,02, *J* = 15, *J* = 9, *J* = 2, Zentrum des *B*-Teils bei 2,35, *J* = 15, *J* = 8, *J* = 3, 2 H–C(8); 3,77/*d* × *d*, *J* = 9, *J* = 8, H–C(7); 5,14–5,28/*m*, *w*<sub>1/2</sub> = 6, H–C(9). Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen H–C(9) und 2 H–C(8) wie auch zwischen H–C(7) und 2 H–C(8) nachgewiesen werden. Verschiebungsversuch [10,0 mg **64** und 3,0 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,27+1,35/*s*, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 2,00/*s*, H<sub>3</sub>C–C(6). – UV. (0,188 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 220 nm.

3.7.6. *Hydrierung von 63*. 39,4 mg (0,203 mmol) **63** (siehe 2.6.4.5.) wurden nach Vorschrift *D* 3 Tage hydriert. Als Produkt erhielt man quantitativ *2,2,6β,7α-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]nonan-7β-ol* (**66**); Sdp. 45°/0,04 Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,40 H 12,43%



MS.:  $m/e = 196$  (5,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ ), 181 (4), 178 (7), 163 (87), 135 (11), 125 (16), 123 (17), 121 (15), 109 (31), 107 (39), 95 (46), 93 (31), 91 (19), 83 (28), 82 (23), 81 (33), 79 (27), 77 (16), 72 (18), 71 (27), 69 (100), 67 (25), 57 (17), 55 (36), 43 (38), 41 (42). – IR.: 3625 *m*, 3580–3280 *m*, 3000 *m*, 2970 *s*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2910 *s*, 2870 *s*, 1475 *m*, 1460 *m*, 1445 *w*, 1390 *m*, 1385 *m*, 1375 *m*, 1365 *m*, 1345 *w*, 1285 *w*, 1230 *w*, 1200 *w*, 1175 *w*, 1110 *w*, 1085 *m*, 1060 *w*, 1000 *w*, 980 *w*, 960 *w*, 920 *m*, 905 *m*, 860 *w*, 845 *m*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,81/*s*, HO–C(7); 0,84 + 1,00 + 1,04/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}$ –C(2) +  $\text{H}_3\text{C}$ –C(6) +  $\text{H}_3\text{C}$ –C(7); 0,80–2,00/*m*, H–C(1) + 2 H–C(3) + 2 H–C(4) + 2 H–C(5) + 2 H–C(8) + 2 H–C(9). Verschiebungsversuch [43,5 mg **66** und 8,64 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 1,02 + 1,26/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}$ –C(2); 1,82/*s*,  $\text{H}_3\text{C}$ –C(6); 2,16/*s*,  $\text{H}_3\text{C}$ –C(7). – UV. (0,248 mg/10 ml *n*-Pentan): leer.

3.7.7. *Spaltung des Diols 13 mit Perjodsäure*. 1 g  $\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurde in 25 ml abs. Äther 6 Std. bei RT. gerührt. Man pipettierte unter Ungelösten ab und gab die Lösung zur Vorlage von 43,9 mg (0,1828 mmol) **13** in 10 ml abs. Äther. Dieses Gemisch wurde 30 Min. bei RT. gerührt, mit Äther verdünnt und mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt. Man extrahierte mit Äther und arbeitete wie üblich auf. Aus der Chromatographie an Kieselgel (Hexan/Pentan/Äther 2:1:1) isolierte man reinen Aldehyd **7**.

4. 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-1-phenyl-propan-1-on (**18**). – 4.1. *Herstellung und Eigenschaften von 18*. 4,83 g (24,7 mmol) Säure **58** [5] wurden in 100 ml abs. Äther unter Argon vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 35 ml 2 *M* (70 mmol) Phenyllithium-Lösung (in Benzol/Äther 7:3) hinzugegossen. Das Reaktionsgut wurde 30 Min. unter Rückfluss gekocht und 6 Std. bei RT. gerührt. Die kalte Lösung tropfte man unter starkem Rühren in 150 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Nach der Phasentrennung extrahierte man den wässrigen Teil mit Äther und arbeitete die vereinigten org. Phasen normal auf. Das Rohprodukt chromatographierte man an Kieselgel (Hexan/Pentan/Äther 4:2:1) und erhielt 3,93 g (62%) 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-1-phenyl-propan-1-on (**18**); Sdp. 115°/0,02 Torr.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$  (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,05 H 9,39%

MS.:  $m/e = 256$  (4,  $M^+/\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$ ), 241 (14), 238 (47), 223 (19), 137 (13), 136 (41), 133 (16), 123 (21), 121 (89), 120 (28), 119 (25), 107 (19), 105 (100), 95 (16), 93 (41), 91 (29), 81 (20), 79 (31), 77 (81), 67 (15), 55 (25), 53 (14), 51 (19), 43 (15), 41 (41). – IR.: 3095 *m*, 3070 *m*, 3035 *m*, 2960 *s*, 2945 *s*, 2935 *s*, 2910 *s*, 2870 *s*, 2855 *s*, 2835 *s*, 1980 *w*, 1965 *w*, 1915 *w*, 1900 *w*, 1815 *w*, 1770 *w*, 1690 *s*, 1600 *m*, 1585 *m*, 1480 *m*, 1475 *m*, 1450 *s*, 1445 *m*, 1415 *m*, 1385 *m*, 1375 *m*, 1365 *s*, 1355 *m*, 1348 *m*, 1340 *m*, 1315 *m*, 1305 *m*, 1285 *s*, 1265 *s*, 1205 *s*, 1180 *m*, 1160 *w*, 1145 *w*, 1130 *w*, 1115 *w*, 1100 *w*, 1075 *w*, 1045 *w*, 1025 *w*, 1000 *m*, 970 *m*, 960 *m*, 935 *w*, 920 *w*, 890 *w*, 865 *w*, 845 *w*, 685 *s*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,05/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}$ –C(6'); 1,64/*s*,  $\text{H}_3\text{C}$ –C(2'); 1,30–1,78/*m*, 2 H–C(4') + 2 H–C(5'); 1,78–2,06/*m*, 2 H–C(3'); 2,23–2,50/*m*, 2 H–C(3); 2,82–3,06/*m*, 2 H–C(2); 7,22–7,58/*m* + 7,76–8,00/*m*,  $\text{H}_5\text{C}_6$ –C(1). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): *q* bei 19,82 + zwei überlagerte *q* bei 28,52; *t* bei 19,50 + 22,77 + 32,79 + 39,31 + 39,79; je zwei überlagerte *d* bei 127,88 und 128,42; *d* bei 132,72; *s* bei 35,08 + 127,88 + 136,23 + 137,01 + 199,93. – UV. (Pentan): 239 (15170), 279 (1047), 287 (814), 317 (67), Feinstruktur mit Schultern bei 320 (64), 334 (59), 347 (38), 359 (8).

4.2. *Photolysen von 18*. – 4.2.1. *Photolyse mit Licht  $\lambda = 254$  nm*. 1,418 g (5,53 mmol) **18** wurden in 200 ml *n*-Pentan (0,0276 *M* Lösung) unter Argon in der Anordnung *R* 8 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 45% bestrahlt. Es wurde die folgende Produktverteilung ermittelt (Säule I, 215°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 4:2:1): 9% spirocyclischer Äther **19**, 47% tricyclischer Äther **20**, 23% bicyclischer Alkohol **22** und 20% nicht identifizierte Produktgemische.

4.2.2. *Photolyse mit Licht  $\lambda \geq 245$  nm*. 3,366 g (13,14 mmol) **18** wurden in 550 ml *n*-Pentan (0,0238 *M* Lösung) in der Anordnung *A* 10,5 Std. bis zu einem 86proz. Eduktumsatz bestrahlt. Es wurde folgende Produktverteilung ermittelt (Säule I, 215°; Kieselgel; Hexan/Pentan/Äther 4:2:1): 1% Kohlenwasserstoffgemisch, 18% spirocyclischer Äther **19**, 21% tricyclischer Äther **20**, 15% tricyclischer Äther **21**, 20% bicyclischer Alkohol **22** und 4% eines unbekanntes, mit **18** isomeren Äthers; 21% entfallen auf Polymere.

4.2.3. *Photolysen mit Licht  $\lambda \geq 347$  nm*. – a) 618,7 mg (2,41 mmol) **18** wurden in 250 ml *n*-Pentan (0,00966 *M* Lösung) unter Argon in der Anordnung *Q* 3 Tage unter völligem Eduktumsatz bestrahlt. Es wurde folgende Produktverteilung ermittelt (Säule I, 215°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 4:2:1): 8% spirocyclischer Äther **19**, 60% tricyclischer Äther **20** und 16% tricyclischer Äther **21**; 14% entfallen auf Polymere. – b) 600 mg (2,34 mmol) **18** wurden in 250 ml

*n*-Pentan (0,00937 M Lösung) zusammen mit 300 mg (2,34 mmol) Naphthalin in der Anordnung *Q* 3 Tage unter völligem Eduktumsatz bestrahlt. Man ermittelte folgende Produktverteilung (Säule I, 215°; Kiesgel, Hexan/Pentan/Äther 4:2:1): 67% tricyclischer Äther **20** und 21% tricyclischer Äther **21**; der Anteil des spirocyclischen Äthers **19** wurde nicht bestimmt, da er bei der Aufarbeitung im Gemisch mit Naphthalin anfiel.

4.3. Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von **18**. – 4.3.1. 10,10-Dimethyl-6-methylen-1-oxa-2-phenyl-spiro[4.5]decan (**19**). Sdp. 87°/0,04 Torr.

$C_{18}H_{24}O$  (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,13 H 9,49%

MS.:  $m/e = 256$  (100,  $M^+/C_{18}H_{24}O$ ), 241 (3), 238 (2), 187 (44), 169 (10), 152 (58), 137 (18), 118 (14), 117 (32), 115 (13), 109 (57), 105 (27), 104 (70), 95 (43), 91 (48), 77 (20), 69 (55), 55 (18), 43 (14), 41 (40). – IR.: 3100 *m*, 3075 *m*, 3040 *m*, 2985 *s*, 2940 *s*, 2920 *s* S, 2875 *s*, 2860 *s*, 1965 *w*, 1950 *w*, 1895 *w*, 1875 *w*, 1810 *w*, 1650 *m*, 1640 *w* S, 1610 *w*, 1500 *m*, 1475 *m*, 1465 *m* S, 1455 *m*, 1445 *m*, 1395 *m*, 1385 *m*, 1365 *m*, 1340 *w*, 1325 *w*, 1300 *w*, 1290 *w*, 1215 *w*, 1195 *w*, 1180 *w*, 1150 *m*, 1125 *m*, 1105 *m* S, 1095 *m* S, 1090 *s*, 1065 *s*, 1050 *m*, 1045 *m*, 1030 *m*, 995 *w*, 975 *w*, 960 *m*, 940 *w* S, 935 *w*, 900 *s*, 885 *w*, 855 *w*, 695 *s*. –  $^1H$ -NMR.: 0,96 + 1,02/*s*, 2  $H_3C-C(10)$ ; 1,30–2,54/*m*, 2  $H-C(3)$  + 2  $H-C(4)$  + 2  $H-C(7)$  + 2  $H-C(8)$  + 2  $H-C(9)$ ; 4,60–4,98/*m*,  $H-C(2)$  +  $H_2C=C(6)$ ; 7,00–7,38/*m*,  $H_5C_6-C(2)$ . – UV. (*n*-Pentan): 258 (372) mit Feinstruktur.

4.3.2. 1,6,7-Trimethyl-2-oxa-3-phenyl-tricyclo[4.4.0.0<sup>3,7</sup>]decan (**21**). Smp. 42–44° (aus Pentan).

$C_{18}H_{24}O$  (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,41 H 9,49%

MS.:  $m/e = 256$  (64,  $M^+/C_{18}H_{24}O$ ), 241 (10), 238 (9), 223 (8), 198 (10), 171 (10), 161 (30), 160 (99), 159 (16), 136 (41), 133 (18), 124 (22), 123 (100), 121 (63), 120 (20), 109 (21), 105 (59), 95 (18), 93 (20), 91 (25), 81 (25), 79 (14), 77 (33), 67 (9), 55 (14), 43 (19), 41 (16). – IR.: 3100 *m*, 3070 *m*, 3045 *m* S, 3040 *m*, 2995 *s*, 2975 *s*, 2940 *s*, 2910 *s* S, 2890 *s* S, 2860 *s* S, 1970 *w*, 1955 *w*, 1895 *w*, 1880 *w*, 1820 *w*, 1610 *m*, 1500 *m*, 1490 *m*, 1470 *m*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1445 *m*, 1387 *s*, 1380 *s*, 1340 *w*, 1323 *s*, 1280 *w*, 1260 *w*, 1215 *w*, 1195 *w*, 1175 *m*, 1140 *m*, 1130 *m*, 1115 *w*, 1080 *w*, 1065 *m*, 1041 *m*, 1034 *m*, 1015 *m*, 1005 *s*, 990 *m*, 965 *w*, 940 *s*, 910 *w*, 890 *m*, 865 *m*, 700 *s*, 670 *m*, 645 *w*. –  $^1H$ -NMR.: 0,92 + 0,97/*s*,  $H_3C-C(6)$  +  $H_3C-C(7)$ ; 1,24/*s*,  $H_3C-C(1)$ ; 0,96–2,28/*m*, 2  $H-C(4)$  + 2  $H-C(5)$  + 2  $H-C(8)$  + 2  $H-C(9)$  + 2  $H-C(10)$ ; 7,00–7,50/*m*,  $H_5C_6-C(3)$ . Verschiebungsversuch [24,5 mg **21** und 14,41 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 0,95 + 1,00/*s*,  $H_3C-C(6)$  +  $H_3C-C(7)$ ; 1,28/*s*,  $H_3C-C(1)$ . – UV. (*n*-Pentan): 220 (7560), 258 (259) mit Feinstruktur.

4.3.3. 2,2,6 $\alpha$ -Trimethyl-10 $\beta$ -oxa-7-phenyl-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan (**20**). Smp. 85–86° (aus Pentan).  $C_{18}H_{24}O$  (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,35 H 9,40%

MS.:  $m/e = 256$  (18,  $M^+/C_{18}H_{24}O$ ), wird wie das isomere Keton **18** fragmentiert. – IR.: 3095 *m*, 3065 *m*, 3040 *m*, 3035 *m*, 2985 *s*, 2965 *s*, 2935 *s*, 2875 *s*, 2860 *s*, 1970 *w*, 1955 *w*, 1905 *w*, 1890 *w*, 1815 *w*, 1605 *m*, 1498 *m*, 1475 *m* S, 1465 *m*, 1455 *m*, 1450 *s*, 1425 *w*, 1388 *s*, 1375 *s*, 1365 *m*, 1340 *w*, 1315 *w*, 1295 *m*, 1285 *m*, 1250 *w*, 1240 *w*, 1220 *m*, 1200 *w*, 1185 *w*, 1180 *w*, 1170 *w*, 1150 *w*, 1130 *m*, 1088 *m*, 1068 *m*, 1042 *m*, 1035 *m*, 1025 *w*, 970 *m*, 945 *w*, 918 *s*, 905 *s*, 895 *m* S, 865 *m*, 845 *w*, 700 *s*, 675 *w*, 630 *w*. –  $^1H$ -NMR.: 0,63 + 1,48/*s*, 2  $H_3C-C(2)$ ; 1,01/*s*,  $H_3C-C(6)$ ; 0,84–1,66/*m* + 1,78–2,82/*m*, 2  $H-C(3)$  + 2  $H-C(4)$  + 2  $H-C(5)$  + 2  $H-C(8)$  + 2  $H-C(9)$ ; 7,00–7,36/*m* + 7,36–7,56/*m*,  $H_5C_6-C(7)$ . Verschiebungsversuch [23,3 mg **20** und 5,09 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,14 + 2,17/*s*, 2  $H_3C-C(2)$ ; 1,59/*s*,  $H_3C-C(6)$ . – UV. (*n*-Pentan): 227 (11920), 264 (288) mit Feinstruktur.

4.3.4. 2,2,6 $\beta$ -Trimethyl-7 $\beta$ -phenyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7 $\alpha$ -ol (**22**). Smp. 98–100° (aus Pentan).  $C_{18}H_{24}O$  (256,37) Ber. C 84,32 H 9,44% Gef. C 84,30 H 9,43%

MS.:  $m/e = 256$  (11,  $M^+/C_{18}H_{24}O$ ), 241 (25), 238 (18), 223 (25), 137 (15), 136 (55), 133 (20), 123 (22), 121 (77), 120 (27), 105 (100), 93 (28), 91 (25), 81 (13), 79 (19), 77 (56), 69 (9), 55 (15), 41 (20). – IR.: 3610 *w*, 3580 *m*, 3540–3400 *w*, 3095 *w*, 3060 *m*, 3045 *m*, 3035 *m*, 2990 *m* S, 2965 *s*, 2940 *s*, 2920 *s*, 2870 *s*, 2850 *s*, 1970 *w*, 1950 *w*, 1900 *w*, 1880 *w*, 1810 *w*, 1630 *w*, 1605 *w*, 1500 *m*, 1475 *s*, 1450 *m*, 1385 *m*, 1375 *m*, 1362 *m*, 1335 *w*, 1300 *w*, 1270 *w*, 1255 *w*, 1220 *w*, 1205 *w*, 1190 *m*, 1175 *m*, 1160 *m*, 1140 *w*, 1065 *w* S, 1060 *m*, 1040 *m*, 1035 *w* S, 1010 *w*, 1000 *w*, 975 *m*, 965 *w*, 945 *w*, 930 *w*, 910 *s*, 880 *m*, 875 *m*, 850 *w*, 695 *s*, 680 *m*, 665 *w*. –  $^1H$ -NMR.: 0,69 + 1,12 + 1,19/*s*, 2  $H_3C-C(2)$  +  $H_3C-C(6)$ ; 1,84/*s*,  $HO-C(7)$ ; 1,00–2,30/*m*, 2  $H-C(3)$  + 2  $H-C(4)$  + 2  $H-C(5)$ ; 2,76/*AB*-System, Zentrum des *A*-Teils bei 2,26,  $J = 16$ ,  $J = 3$ , Zentrum des *B*-Teils bei 3,26,  $J = 16$ ,  $J = 2$ , 2  $H-C(8)$ ; 5,40–

5,50/m,  $w_{1/2} = 6$ , H—C(9); 7,06–7,46/m, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>—C(7). Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen 2 H—C(8) und H—C(9) nachgewiesen werden. Verschiebungsversuch [24,2 mg **22** und 4,99 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,32 + 1,45 + 1,56/s, 2 H<sub>3</sub>C—C(2) + H<sub>3</sub>C—C(6). - UV. (*n*-Pentan): 259 (199) mit Feinstruktur.

#### 4.4. Chemische Belege. - 4.4.1. Versuche mit dem Äther **21**.

4.4.1.1. *Pyrolyse* von **21**. 4,8 mg (0,0187 mmol) **21** wurden 5 Std. bei 325° nach Vorschrift C behandelt, wobei **21** keine Reaktion einging.

4.4.1.2. *Säurebehandlung* von **21**. Die <sup>1</sup>H—NMR.-Lösung von **21** in CCl<sub>4</sub> lag nach der Zugabe von etwas CF<sub>3</sub>COOH noch nach 3 Tagen unverändert vor.

4.4.1.3. *Hydrierung* von **21**. 128 mg (0,5 mmol) **21** wurden nach Vorschrift D hydriert. Als Produkt erhielt man quantitativ 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,6 $\alpha$ -Trimethyl-7 $\xi$ -phenyl-bicyclo[4.3.0]nonan-2 $\beta$ -ol (**56**); farblose Kristalle vom Smp. 83–85° (aus Pentan).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O (258,39) Ber. C 83,66 H 10,14% Gef. C 83,51 H 10,08%

MS.:  $m/e = 258$  (10, M<sup>+</sup>/C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O), 240 (5), 200 (13), 105 (15), 104 (100), 96 (18), 91 (10), 43 (20). - IR.: 3610 *m*, 3480 *w*, 3110 *w*S, 3090 *w*, 3070 *w*, 3040 *m*, 3010 *m*S, 2980 *s*, 2940 *s*, 2890 *s*, 2870 *s*, 1605 *w*, 1500 *m*, 1480 *m*, 1470 *s*, 1455 *s*, 1390 *s*, 1375 *s*, 1365 *w*S, 1350 *w*S, 1340 *w*, 1330 *m*, 1285 *w*, 1255 *w*, 1205 *w*, 1185 *m*, 1170 *m*, 1140 *m*, 1100 *m*, 1075 *s*, 1065 *s*, 1035 *w*, 1020 *w*, 995 *w*, 985 *w*S, 960 *w*, 930 *m*S, 920 *s*, 910 *s*, 895 *m*, 860 *w*, 705 *s*. - <sup>1</sup>H—NMR.: 0,89 + 1,09 + 1,23/s, H<sub>3</sub>C—C(1) + H<sub>3</sub>C—C(2) + H<sub>3</sub>C—C(6); 0,50–2,40/m, 2 H—C(3) + 2 H—C(4) + 2 H—C(5) + 2 H—C(8) + 2 H—C(9) + HO—C(2); 3,00–3,28/m, H—C(7); 7,14/s, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>—C(7).

4.4.2. *Versuche mit dem Äther 20*. - 4.4.2.1. *Pyrolyse* von **20**. 18,4 mg (0,0718 mmol) **20** wurden 23 Std. bei 190° nach Vorschrift C pyrolysiert, wobei **20** quantitativ zu **18** isomerisiert wurde.

4.4.2.2. *Säurebehandlung* von **20**. Die <sup>1</sup>H—NMR.-Lösung von **20** lag nach der Zugabe von etwas CF<sub>3</sub>COOH nach 3 Tagen noch unverändert vor.

4.4.2.3. *Hydrierung* von **20**. 128 mg (0,5 mmol) **20** wurden nach Vorschrift D hydriert. Als Produkt fiel nahezu quantitativ 2,2,6 $\alpha$ -Trimethyl-7 $\xi$ -phenyl-bicyclo[4.3.0]nonan-1 $\beta$ -ol (**54**) an; farbloses Öl vom Sdp. 125°/0,01 Torr.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O (258,39) Ber. C 83,66 H 10,14% Gef. C 83,68 H 10,07%

MS.:  $m/e = 258$  (2, M<sup>+</sup>/C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O), 240 (1), 105 (12), 104 (100), 91 (10), 43 (18). - IR.: 3590 *s*, 3110 *w*S, 3090 *w*, 3070 *w*, 3030 *m*, 3000 *s*, 2980 *s*S, 2950 *s*, 2880 *s*, 2850 *s*, 1600 *m*, 1500 *m*, 1485 *s*, 1460 *s*, 1450 *s*, 1435 *m*, 1390 *s*, 1380 *s*, 1370 *s*, 1340 *w*, 1315 *m*, 1280 *w*S, 1240 *w*, 1225 *w*, 1190 *s*, 1150 *w*, 1115 *m*, 1085 *m*, 1070 *m*, 1060 *m*, 1050 *w*, 1040 *m*, 1025 *w*, 1010 *w*, 1005 *w*, 975 *w*, 940 *w*, 930 *s*, 905 *w*, 885 *w*, 705 *s*. - <sup>1</sup>H—NMR.: 1,15 + 1,17 + 1,52/s, 2 H<sub>3</sub>C—C(2) + H<sub>3</sub>C—C(6); 1,06/s, HO—C(1); 1,10–2,70/m, 2 H—C(3) + 2 H—C(4) + 2 H—C(5) + 2 H—C(8) + 2 H—C(9); 3,94/triplettoides *m*, H—C(7); 6,95–7,50/m, H<sub>5</sub>C<sub>6</sub>—C(7).

**5. 3,4 Dihydro-iso-methyl- $\beta$ -jonon (24).** - 5.1. *Herstellung und Eigenschaften* von **24**. **24** wurde durch Reduktion von Iso-methyl- $\beta$ -jonon mit Triphenylzinnhydrid hergestellt [11]. Aus 3 g Rohprodukt resultierten nach der Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 4:2:1), neben 660 mg (22%) Iso-methyl- $\beta$ -jonol, 1,2 g (40%) 3,4-Dihydro-iso-methyl- $\beta$ -jonon (**24**); Sdp. 62°/0,02 Torr.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,70 H 11,59%

MS.:  $m/e = 208$  (5, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), 193 (8), 190 (24), 175 (43), 137 (37), 136 (20), 135 (20), 123 (30), 121 (100), 119 (18), 109 (29), 107 (30), 105 (19), 95 (60) 93 (48), 91 (28), 83 (15), 81 (50), 79 (33), 77 (23), 72 (25), 69 (32), 67 (24), 55 (37), 43 (86), 41 (61). - IR.: 2970 *s*, 2940 *s*, 2920 *s*S, 2875 *s*, 2860 *s*S, 2835 *m*, 1715 *s*, 1480 *m*S, 1475 *m*, 1460 *s*, 1435 *m*, 1385 *m*, 1375 *m*, 1360 *s*, 1280 *w*, 1265 *w*, 1235 *w*, 1205 *w*, 1190 *w*S, 1175 *m*, 1165 *m*, 1130 *w*, 1115 *w*, 1100 *w*, 1055 *w*, 1010 *w*, 975 *w*, 950 *w*. - <sup>1</sup>H—NMR.: 0,99 + 1,05/s, 2 H<sub>3</sub>C—C(6'); 1,03/*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C—C(3); 1,60/s, H<sub>3</sub>C—C(2'); 2,09/s, 3 H—C(1); 0,90–2,54/m, 2 H—C(4) + 2 H—C(3') + 2 H—C(4') + 2 H—C(5'); 2,50–2,87/m mit Sextettcharakter, *J* = 7, H—C(3). Durch Doppelresonanzexperimente konnte die Kopplung zwischen H—C(3) und H<sub>3</sub>C—C(3) nachgewiesen werden. - <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): *q* bei 16,27 + 21,02 + 29,22 sowie zwei überlagerte *q* bei 29,05; *t* bei 19,37 + 31,25 + 33,03 + 40,32; *d* bei 47,35; *s* bei 34,89 + 129,60 + 134,65 + 212,91. - UV. (*n*-Pentan): 287 (43).

5.2. *Photolyse von 24*. 4,20 g (20,19 mmol) **24** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,0403 M Lösung) 10 Std. in der Anordnung *A* bis zu einem 95proz. Eduktumsatz bestrahlt. Es wurde die folgende Produktverteilung (Säule I, 173°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 4:2:1) ermittelt: 12% Kohlenwasserstoffgemisch, 11% Gemisch spirocyclischer Äther der Struktur **25**, bestehend aus 2 Teilen *Isomer A* und 3 Teilen *Isomer B*, 4% eines unbekanntes Äthers **50**, 10% tricyclischer Äther **27**, 39% Gemisch tricyclischer Äther der Struktur **26**, bestehend aus 1 Teil *Isomer C* und 9 Teilen *Isomer D*, 1% bicyclischer Alkohol **28**, und 23% Polymere und nicht untersuchte Substanzgemische.

5.3. *Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von 24*. – 5.3.1. *2,3,10,10-Tetramethyl-6-methylen-1-oxa-spiro[4.5]decan (25)*.

*Isomer A*:

$C_{14}H_{24}O$  (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,70 H 11,67%

MS.:  $m/e = 208$  (40,  $M^+/C_{14}H_{24}O$ ), 193 (7), 152 (19), 151 (14), 139 (69), 125 (12), 109 (13), 95 (22), 91 (10), 81 (15), 69 (100), 55 (27), 43 (27), 41 (49). – IR.: 3095 *w*, 3050 *w*, 2960 *s*, 2940 *s*, 2920 *s* S, 2875 *s*, 2855 *s*, 1650 *w* S, 1645 *w*, 1480 *m* S, 1475 *m* S, 1465 *m* S, 1455 *m*, 1445 *m*, 1395 *m* S, 1387 *s*, 1385 *s*, 1370 *w*, 1365 *m*, 1320 *w*, 1290 *w*, 1265 *w*, 1210 *w*, 1170 *w*, 1160 *w*, 1140 *m*, 1110 *s*, 1085 *s*, 1065 *w*, 1050 *m*, 1020 *m*, 995 *w*, 970 *w*, 960 *w*, 940 *w*, 915 *m*, 900 *s*, 875 *w*, 845 *w*. –  $^1H$ -NMR.: 0,85/*s*, 2  $H_3C-C(10)$ ; 0,92/*d*,  $J = 6$ ,  $H_3C-C(3)$ ; 1,20/*d*,  $J = 6$ ,  $H_3C-C(2)$ ; 1,26–2,42/*m*,  $H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(7) + 2 H-C(8) + 2 H-C(9)$ ; 3,22–3,58/*m*,  $H-C(2)$ ; 4,52–4,60/*m*,  $w_{1/2} = 5$  und 4,80–4,88/*m*,  $w_{1/2} = 5$ ,  $H_2C=C(6)$ . Verschiebungsversuch [22,6 mg **25** (*Isomer A*) und 3,68 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: Die Signale sind unverändert an ihrem Ort geblieben. – UV. (0,16 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 215 nm.

*Isomer B*:

$C_{14}H_{24}O$  (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,54 H 11,43%

MS.:  $m/e = 208$  (36,  $M^+/C_{14}H_{24}O$ ), 193 (5), 152 (14), 151 (9), 139 (51), 109 (11), 95 (28), 82 (12), 81 (14), 69 (100), 67 (14), 55 (25), 53 (11), 43 (21), 41 (41). – IR.: 3095 *w*, 3050 *w*, 2980 *s*, 2940 *s*, 2920 *s* S, 2880 *s*, 2855 *m*, 1645 *w*, 1640 *w* S, 1480 *w*, 1465 *m*, 1455 *m*, 1445 *m*, 1440 *m* S, 1385 *s*, 1380 *s*, 1365 *w*, 1260 *w*, 1190 *w*, 1175 *w*, 1160 *w*, 1130 *w*, 1115 *m*, 1095 *m*, 1090 *m*, 1070 *m*, 1055 *s*, 1035 *m*, 1015 *m*, 980 *w*, 965 *w*, 935 *w*, 920 *w* S, 900 *s*, 855 *w*. –  $^1H$ -NMR.: 0,89/*s*, 2  $H_3C-C(10)$ ; 0,90/*d*,  $J = 7$ ,  $H_3C-C(3)$ ; 1,00/*d*,  $J = 6$ ,  $H_3C-C(2)$ ; 1,20–2,54/*m*,  $H-C(3) + 2 H-C(4) + 2 H-C(7) + 2 H-C(8) + 2 H-C(9)$ ; 3,88–4,25/*m*,  $H-C(2)$ ; 4,76/singulettoides *m*,  $w_{1/2} = 3$ ,  $H_2C=C(6)$ . Verschiebungsversuch [23,4 mg **25** (*Isomer B*) und 16,81 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: Die Signale sind unverändert an ihrem Ort geblieben. – UV. (0,18 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 215 nm.

5.3.2. *Unbekannter Äther 50*. Sdp. 47°/0,03 Torr.

$C_{14}H_{24}O$  (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,34 H 11,56%

MS.:  $m/e = 208$  (10,  $M^+/C_{14}H_{24}O$ ), 193 (63), 190 (30), 175 (74), 152 (10), 139 (54), 137 (24), 135 (19), 134 (100), 133 (20), 123 (30), 121 (23), 119 (57), 109 (17), 105 (93), 95 (21), 93 (14), 91 (21), 81 (14), 79 (15), 77 (14), 70 (43), 69 (31), 67 (14), 55 (25), 43 (13), 41 (17). – IR.: 2970 *s*, 2940 *s*, 2875 *s*, 1480 *m* S, 1475 *m*, 1465 *m* S, 1455 *s*, 1440 *m*, 1420 *w*, 1385 *m*, 1375 *w*, 1365 *s*, 1340 *w*, 1315 *w*, 1280 *w*, 1275 *w*, 1250 *w*, 1220 *w*, 1210 *w*, 1180 *w*, 1155 *w*, 1140 *w*, 1120 *w*, 1100 *w*, 1080 *w*, 1055 *w*, 1035 *w*, 1000 *w*, 980 *w*, 945 *w*, 940 *m*, 900 *w*, 895 *w*, 880 *w*, 865 *m*. –  $^1H$ -NMR.: 0,68 + 0,91/*s*, zwei tertiäre  $CH_3$ -Gruppen; 0,79/*d*,  $J = 7$ , eine sekundäre  $CH_3$ -Gruppe; 0,98 + 1,01/*s*, zwei tertiäre  $CH_3$ -Gruppen; 0,80–2,06/*m*, 10 H. Verschiebungsversuch [17,2 mg **50** und 3,33 Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 0,90/*d*, eine sekundäre  $CH_3$ -Gruppe; 0,99 + 1,09/*s*, zwei tertiäre  $CH_3$ -Gruppen; 1,33 + 1,49/*s*, zwei tertiäre  $CH_3$ -Gruppen. – UV. (0,23 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 220 nm.

5.3.3. *1,3,4,6,7-Pentamethyl-2-oxa-tricyclo[4.4.0.0<sup>3,7</sup>]decan (27)*. Smp. 67–70°.

$C_{14}H_{24}O$  (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,56 H 11,55%

MS.:  $m/e = 208$  (28,  $M^+/C_{14}H_{24}O$ ), 193 (6), 175 (19), 137 (20), 124 (57), 123 (100), 121 (50), 111 (47), 109 (54), 107 (17), 95 (30), 93 (18), 91 (15), 81 (34), 79 (15), 69 (19), 55 (23), 43 (76), 41 (38). – IR.: 2995 *m* S, 2970 *s* S, 2960 *s*, 2940 *s*, 2910 *s* S, 2880 *s*, 2860 *m*, 1480 *m* S, 1470 *m*, 1460 *m* S, 1450 *m*, 1435 *m*, 1385 *m*, 1380 *s*, 1375 *m*, 1335 *w*, 1310 *w*, 1260 *w*, 1240 *w*, 1200 *m*, 1180 *w* S, 1170 *m*, 1165 *m*, 1150 *m*, 1135 *w*, 1125 *m*, 1110 *m*, 1080 *m*, 1060 *m*, 1050 *w*, 1030 *w*, 1005 *w*, 970 *w*, 930 *s*, 920 *m*, 910 *s*, 890 *w*, 880 *w*, 850 *w*, 830 *w*. –  $^1H$ -NMR.: 0,71 + 0,85/*s*,  $H_3C-C(6) + H_3C-C(7)$ ; 0,97/*d*,  $J = 6$ ,

H<sub>3</sub>C–C(4); 1,01+1,12/s, H<sub>3</sub>C–C(1)+H<sub>3</sub>C–C(3); 0,80–2,08/m, H–C(4)+2 H–C(5)+2 H–C(8)+2 H–C(9)+2 H–C(10). Verschiebungsversuch [25,1 mg **27** und 17,01 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 0,75+0,89/s, H<sub>3</sub>C–C(6)+H<sub>3</sub>C–C(7); 1,00/d, H<sub>3</sub>C–C(4); 1,07–1,18/s, H<sub>3</sub>C–C(1)+H<sub>3</sub>C–C(3). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): *q* bei 13,06+18,06+20,32+25,19+25,92; *t* bei 17,94+21,35+33,16+35,89; *d* bei 36,58; *s* bei 31,18+41,52+72,04+73,82. – UV. (0,22 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 220 nm.

5.3.4. 2,2,6 $\alpha$ ,7,8-Pentamethyl-10 $\beta$ -oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]decan (**26**). Bei der säulenchromatographischen Isolierung von **26** fiel ein Diastereomergemisch an, das durch Rechromatographie an Kieselgel (Hexan/Pentan/Äther 4:2:1) in 1 Teil *Isomer C* und 9 Teile *Isomer D* aufgetrennt werden konnte.

*Isomer C*. MS: *m/e* = 208 (10, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), wird wie das isomere Keton **24** fragmentiert. – IR.: 2970 *s*, 2955 *s*, 2930 *s*, 2900 *m* *s*, 2870 *s*, 2860 *m* *s*, 1468 *m*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1390 *m*, 1375 *s*, 1340 *w*, 1300 *w*, 1290 *w*, 1245 *w*, 1225 *w*, 1208 *w*, 1180 *w*, 1165 *m* *s*, 1155 *m*, 1121 *w*, 1100 *w*, 1090 *m*, 1070 *w*, 1035 *w*, 1020 *w*, 990 *m*, 940 *w*, 920 *w*, 900 *s*, 880 *m*, 860 *m*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,62/d, H<sub>3</sub>C–C(2); 0,93/d  $\times$  *d*, *J* = 6, *J* = 1, H<sub>3</sub>C–C(8); 0,98/s, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,26+1,36/s, H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(7); 0,90–1,70/m+1,80–2,25/m, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+H–C(8)+2 H–C(9). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): *q* bei 11,55+22,44+22,84+22,94+26,02; *t* bei 18,58+29,26+39,37+41,65; *d* bei 38,87; *s* bei 32,43+54,56+84,94+89,41. – UV. (0,164 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 225 nm.

*Isomer D*:

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,45 H 11,80%

MS.: *m/e* = 208 (2, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), wird wie das isomere Keton **24** fragmentiert. – IR.: 2960 *s*, 2930 *s*, 2875 *s*, 2860 *m*, 1460 *m*, 1445 *m*, 1387 *m*, 1378 *s*, 1372 *s*, 1365 *m*, 1335 *w*, 1320 *w*, 1295 *w*, 1270 *w*, 1240 *w*, 1210 *w*, 1155 *m*, 1105 *m*, 1090 *m*, 1055 *m*, 1025 *w*, 1000 *w*, 995 *w*, 975 *w*, 905 *s*, 890 *m*, 860 *w*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,61+1,27/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 0,93/d, *J* = 7, H<sub>3</sub>C–C(8); 0,98/s, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,30/s, H<sub>3</sub>C–C(7); 1,00–2,68/m, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+H–C(8)+2 H–C(9). Verschiebungsversuch [20,6 mg **26** (*Isomer D*) und 5,03 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,02+2,06/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 1,19/d, H<sub>3</sub>C–C(8); 1,40/s, H<sub>3</sub>C–C(6); 2,14/s, H<sub>3</sub>C–C(7). – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): *q* bei 16,33+18,71+23,48+23,63+27,45; *t* bei 18,58+29,79+39,26+41,79; *d* bei 38,12; *s* bei 32,45+54,36+83,35+90,89. – UV. (0,36 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 225 nm.

5.3.5. 2,2,6 $\beta$ ,7 $\beta$ ,8 $\xi$ -Pentamethyl-bicyclo[4.3.0]non-9(1)-en-7 $\alpha$ -ol (**28**). – MS.: *m/e* = 208 (9, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), 193 (16), 190 (40), 175 (56), 165 (10), 137 (57), 136 (23), 123 (40), 121 (70), 119 (20), 109 (37), 107 (30), 105 (16), 95 (63), 93 (30), 91 (20), 83 (27), 81 (40), 79 (23), 77 (16), 72 (13), 69 (40), 67 (20), 57 (13), 55 (30), 43 (100), 41 (43). – IR.: 3630 *w*, 3585 *m*, 3500 *w* br., 3050 *w*, 2990 *s* *s*, 2970 *s*, 2930 *s*, 2870 *s*, 2850 *m* *s*, 1628 *w*, 1465 *s*, 1385 *s*, 1375 *s*, 1362 *m*, 1345 *m*, 1335 *w*, 1320 *w*, 1255 *w* *s*, 1248 *m*, 1195 *w*, 1180 *w*, 1155 *w*, 1142 *m*, 1118 *m*, 1095 *w*, 1058 *m*, 1030 *m*, 1000 *w*, 982 *w*, 968 *w*, 945 *w*, 918 *m*, 905 *m*, 838 *m*, 680 *m*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,97/d, *J* = 7, H<sub>3</sub>C–C(8); 1,02+1,05+1,10/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2)+H<sub>3</sub>C–C(6)+H<sub>3</sub>C–C(7); 0,90–2,08/m, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+H–C(8); 2,58/dublettirtes *q*, *J* = 7, *J* = 2, H–C(8); 5,10/singulettoides *m*, H–C(9). Durch Entkopplungsversuche konnten die Kopplungen zwischen H–C(8) und H–C(9) sowie zwischen H–C(8) und H<sub>3</sub>C–C(8) nachgewiesen werden.

5.4. Chemische Belege. – 5.4.1. Säurekatalysierte Isomerisierung von **26** (*Isomer D*) zu **24**. Gab man zur <sup>1</sup>H-NMR.-Lösung des Äthers **26** (*Isomer D*) etwas CF<sub>3</sub>COOH, so ging diese Verbindung innerhalb von 2 Tagen in das Keton **24** über. Nach der Extraktion der zugegebenen Säure mit 2*N* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung wurde **24** auch IR.-spektroskopisch nachgewiesen.

5.4.2. Thermische Isomerisierung von **26** (*Isomer D*) zu **24**. 20,9 mg (0,1004 mmol) des Äthers **26** (*Isomer D*) wurden 23 Std. bei 190° nach Vorschrift C pyrolysiert, wobei man quantitativ **24** erhielt.

6. 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-on (**29**). – 6.1. Photolyse von **29**. a) 1,135 g (5,45 mmol) **29** [5] wurden in 150 ml *n*-Pentan (0,035*M* Lösung) in der Anordnung E 7 Std. unter völligem Edukturnsatz bestrahlt (DC.-Kontrolle; Kieselgel, Pentan/Äther 1:1). Es wurde folgende Produktverteilung ermittelt: 7% eines Kohlenwasserstoffgemisches, geringe Mengen Alkane der Bruttoformel C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> enthaltend, 11% spirocyclischer Äther **30** [5], 78% tricyclischer Äther **31** und 4% nicht untersuchte Substanzgemische.

b) 5,484 g (26,36 mmol) **29** wurden in 550 ml Propan-2-ol (0,047*M* Lösung) in der Anordnung A 18 Std. bis zu einem Edukturnsatz von 72% bestrahlt (DC.-Kontrolle; Kieselgel, Pentan/Äther

9:1). Es wurde folgende Produktverteilung ermittelt: 7% Kohlenwasserstoffgemisch, 11% spirocyclischer Äther **30** [5], 73% tricyclischer Äther **31** und 9% nicht untersuchte Substanzgemische.

6.2. *Beschreibung des Photoproduktes 2,2,6 $\alpha$ ,7,9-Pentamethyl-10 $\beta$ -oxa-tricyclo[5.2.1.0<sup>1,6</sup>]-decan (31)*. – Smp. 99–101° (aus der Sublimation bei 45°/0,2 Torr).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,59 H 11,70%

MS.: *m/e* = 208 (10, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), wird wie das isomere Keton **29** fragmentiert. – IR.: 2970 *s*, 2940 *s*, 2885 *s*, 1470 *m*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1440 *w*, 1395 *m*, 1385 *s*, 1380 *s*, 1335 *w*, 1292 *m*, 1255 *w*, 1230 *m*, 1200 *w*, 1180 *m* *S*, 1175 *m*, 1155 *m*, 1125 *w*, 1100 *w*, 1078 *m*, 1051 *w*, 1030 *w*, 990 *w*, 980 *w*, 925 *m*, 910 *w*, 895 *m*, 878 *w*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,78 + 1,38/*s*, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 1,00/*s*, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,41/*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C–C(9); 1,51/*s*, H<sub>3</sub>C–C(7); 0,80–2,22/*m* + 2,54–2,95/*m*, 2 H–C(3) + 2 H–C(4) + 2 H–C(5) + 2 H–C(8) + H–C(9). Verschiebungsversuch [25,1 mg **31** und 6,17 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,14/*s*, H<sub>3</sub>C–C(2); 1,36/*s*, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,74/*d*, H<sub>3</sub>C–C(9); 2,13 + 2,16/*s*, H<sub>3</sub>C–C(2) + H<sub>3</sub>C–C(7). – <sup>1</sup>H-NMR. (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>N): 0,72 + 1,44/*s*, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 0,93/*s*, H<sub>3</sub>C–C(6); 1,38/*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C–C(9); 1,58/*s*, H<sub>3</sub>C–C(7); 0,80–2,30/*m* + 2,52–2,92/*m*, 2 H–C(3) + 2 H–C(4) + 2 H–C(5) + 2 H–C(8) + H–C(9). – UV. (0,485 mg/10 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

6.3. *Chemischer Beleg*. – *Thermische Isomerisierung von 31 zu 29*. 18 mg (0,0865 mmol) **31** wurden 4 Std. bei 180° nach Vorschrift C pyrolysiert. Die Verbindung **31** ging dabei quantitativ in **29** über.

### 7. 3,4-Dihydro-3',4'-dehydro- $\beta$ -jonon (**46**) [11] [12]. – 7.1. *Photolysen von 46*.

7.1.1. *Orientierende Bestrahlungen*. – a) Je 8 ml Lösung (216 mg (0,656 mmol) **46** in 24 ml *n*-Pentan; 0,0273 M Lösung) wurden wie folgt bestrahlt (Säule II, 168°): 1. *Anordnung H*, Bestrahlungsdauer 30 Min., Umsatz 90%. 2. *Anordnung I*, Bestrahlungsdauer 90 Min., Umsatz 90%. 3. *Anordnung N*, Bestrahlungsdauer 90 Min., Umsatz 70%. – Bei allen 3 Versuchen wurde bei gleicher Retentionszeit ein Primärprodukt beobachtet, das bei fortgesetzter Bestrahlung weiterreagierte.

b) 20 mg (0,1041 mmol) **46** wurden in 4 ml *n*-Pentan (0,0260 M Lösung) in der Anordnung O 17 Std. bestrahlt (Säule II, 90°). Das Edukt reagierte langsam unspezifisch ab.

7.1.2. *Präparative Bestrahlung*. 715 mg (3,72 mmol) **46** wurden in 150 ml *n*-Pentan (0,0248 M Lösung) in der Anordnung F 2,5 Std. bis zu einem 65proz. Eduktumsatz bestrahlt (Säule I, 158°). Das Primärprodukt 4-Methyl-5-isopropyliden-8-oxo-nona-1,3-dien (**47**) wurde am GC. abgetrennt. – MS.: *m/e* = 192 (4, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O), 177 (4), 174 (2), 159 (5), 134 (26), 121 (37), 119 (100), 107 (10), 105 (21), 93 (10), 91 (24), 79 (10), 77 (10), 43 (30), 41 (14). – IR.: 3090 *w*, 3030 *w* *S*, 3010 *w* *S*, 2990 *w* *S*, 2975 *w*, 2965 *w*, 2940 *m* *S*, 2920 *m*, 2900 *m* *S*, 2860 *w*, 1725 *s*, 1645 *w*, 1450 *m*, 1440 *w*, 1420 *m*, 1380 *m*, 1365 *m*, 1285 *w*, 1280 *w*, 1225 *w*, 1200 *w*, 1165 *m*, 1125 *w*, 1110 *w*, 1065 *w*, 1035 *w*, 1025 *w*, 1000 *w*, 900 *s*. – <sup>1</sup>H-NMR.: 1,55 + 1,78 + 1,80/*s*, H<sub>3</sub>C–C(4) + 2 H<sub>3</sub>C–C=C(5); 2,04/*s*, 3 H–C(9); 2,10–2,50/*m*, 2 H–C(6) + 2 H–C(7); 4,74–5,12/*m* + 5,74–6,30/*m*, 2 H–C(1) + H–C(2) + H–C(3).

8. *Dihydro- $\gamma$ -jonon (32)* [32]. – 8.1. *Photolysen von 32*. – a) 1,064 g (5,48 mmol) nach <sup>1</sup>H-NMR. isomerenfreies **32** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,01096 M Lösung) in der Anordnung A 9 Std. bis zu einem vollständigen Eduktumsatz bestrahlt (Säule I, 165°). Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt: 41% Kohlenwasserstoffgemisch, hauptsächlich das Dien **35** und dessen photochemisches Folgeprodukt **36** enthaltend, 3% spirocyclischer Äther **2** [5], 10% tricyclischer Äther **3** (siehe 2.2.2.), 5% bicyclischer Alkohol **5** (siehe 2.2.4.), 6%  $\beta$ -Ambrinol (**34**) [8], 16% tricyclischer Äther **33**, 3% Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**) und 16% nicht untersuchte Substanzgemische und Polymere.

b) 6,00 g (30,92 mmol) nach <sup>1</sup>H-NMR. isomerenfreies **32** wurden in 500 ml Propan-2-ol (0,0618 M Lösung) in der Anordnung A während 9 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 90% bestrahlt (Säule I, 169°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 1:1:1). Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt: 18% Kohlenwasserstoffgemisch, 3% spirocyclischer Äther **2** [5], 9% tricyclischer Äther **3**, 8% bicyclischer Alkohol **5**, 8%  $\beta$ -Ambrinol (**34**) [8], 25% tricyclischer Äther **33**, 5% Dihydro- $\beta$ -jonon (**1**), sowie 24% nicht untersuchte Substanzgemische und Polymere.

8.2. *Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von 32*. – 8.2.1. *1,1-Dimethyl-2,3-dimethyliden-cyclohexan (35)*. Der Kohlenwasserstoff **35** konnte nicht rein isoliert werden; er fiel stets im Gemisch mit seinem Folgeprodukt **36** an. Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) (**35** zu **36** wie 1 zu 3)

wurden **35** die folgenden Signale zugeordnet: 0,98+1,08/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(1); 4,60–4,80/m,  $w_{1/2} = 5 + 4,80 - 4,94/m$ ,  $w_{1/2} = 7$ , H<sub>2</sub>C=C(2)+H<sub>2</sub>C=C(3).

8.2.2. 2,2-Dimethyl-bicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en (**36**). MS.:  $m/e = 136$  (53, M<sup>+</sup>/C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>), 121 (100), 108 (19), 107 (32), 93 (98), 91 (28), 79 (57), 77 (26), 71 (50), 70 (83), 57 (48), 55 (46), 43 (85), 41 (58). – IR. (Film): 2950 s, 2920 s, 2870 m, 2835 m, 1650 w, 1465 m, 1450 m, 1430 w s, 1380 w, 1355 w, 1260 w, 1210 w, 1030 w, 910 w, 895 w. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,98/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 0,64–1,98/m, 2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5); 2,42/s, 2 H–C(7)+2 H–C(8).

8.2.3. 4 $\alpha$ , 8, 8-Trimethyl-3 $\beta$ -oxa-tricyclo[5.4.0<sup>1,4</sup>]undecan (**33**). Sdp. 73°/1,5 Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,40 H 11,38%

MS.:  $m/e = 194$  (3, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O), 179 (2), 176 (3), 164 (34), 163 (47), 149 (58), 121 (12), 108 (44), 107 (20), 96 (13), 95 (100), 94 (29), 93 (28), 91 (16), 81 (13), 79 (23), 77 (14), 69 (28), 44 (28). – IR.: 2950 s, 2920 s, 2855 s, 1480 m, 1465 m s, 1455 m, 1440 m, 1385 m, 1375 s, 1365 m, 1335 w, 1270 w, 1240 w, 1210 w, 1200 w, 1185 m, 1170 m, 1130 w, 1085 m, 1040 w, 1025 w, 1000 w s, 985 s, 960 w, 925 w, 880 s, 875 m s, 845 w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,74+0,93/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(8); 1,32/s, H<sub>3</sub>C–C(4); 0,80–2,40/m, 2 H–C(5)+2 H–C(6)+H–C(7)+2 H–C(9)+2 H–C(10)+2 H–C(11); 3,89/AB-System, Zentrum des A-Teils bei 3,81, J = 6, Zentrum des B-Teils bei 3,97, J = 6, 2 H–C(2). Verschiebungsversuch [32,8 mg **33** und 13,7 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: 1,38/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(8); 3,04/s, H<sub>3</sub>C–C(4); 7,04/br. s, 2 H–C(2).

8.3. Chemische Belege. – 8.3.1. Pyrolyse von **33**. 21,3 mg (0,1097 mmol) **33** wurden 24 Std. bei 190° nach Vorschrift C pyrolysiert. Im Rohprodukt lag zu etwa 90% 2,2,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.0]non-6-en (**51**) vor. – MS.:  $m/e = 164$  (20, M<sup>+</sup>/C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>), 149 (42), 121 (12), 108 (42), 95 (100), 94 (27), 93 (37), 91 (36), 79 (25), 77 (20), 69 (53), 57 (21), 55 (29), 44 (53), 43 (19), 41 (21). – IR.: 2975 s s, 2960 s, 2935 s, 2910 s s, 2875 s, 2850 s, 1470 m s, 1460 m, 1455 m, 1385 m, 1370 m, 1335 w, 1295 w, 1250 w, 1200 w, 1155 w, 1140 w, 1110 w, 935 w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,66+0,89/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 1,60/s,  $w_{1/2} = 5$ , H<sub>3</sub>C–C(7); 1,05–2,50/m, H–C(1)+2 H–C(3)+2 H–C(4)+2 H–C(5)+2 H–C(8)+2 H–C(9).

8.3.2. Reduktive Spaltung von **33** mit Li in Äthylendiamin. 110,8 mg (0,571 mmol) **33** und 200 mg (28,8 mmol) Li wurden nach Vorschrift F zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde an 20 g Kieselgel «reinst» (Hexan/Pentan/Äther 2:1:1) chromatographiert. Dabei erhielt man zu 40% den tertiären Alkohol **66** (siehe 3.7.6.) und zu 34% ein nicht aufgetrenntes 3:1-Gemisch A der beiden primären Alkohole **67** und **68**; die restlichen 26% bestanden aus einem Gemisch nicht identifizierter Produkte.

Gemisch A aus **67** und **68**. Sdp. 55°/0,03 Torr.

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196,32) Ber. C 79,53 H 12,32% Gef. C 79,07 H 12,32%

MS.:  $m/e = 196$  (gerade noch sichtbar, M<sup>+</sup>/C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O), 181 (1), 178 (1), 165 (42), 164 (18), 163 (15), 149 (8), 123 (14), 121 (10), 109 (92), 107 (22), 95 (100), 93 (39), 91 (22), 81 (62), 69 (98), 67 (52), 55 (75), 41 (91). – IR.: 3645 m, 3590–3220 w. – <sup>1</sup>H-NMR.: 0,70–1,05/Signalschar; 0,70–2,20/m; 3,53/AB-System, Zentrum des A-Teils bei 3,37, J = 11, Zentrum des B-Teils bei 3,69, J = 11, –H<sub>2</sub>C–C(6) von **67**; 3,49/AB-System, Zentrum des A-Teils bei 3,34, J = 11, Zentrum des B-Teils bei 3,65, J = 11, –H<sub>2</sub>C–C(6) von **68**. Zuordnung nach Signalintensität. Verschiebungsversuch [25 mg 3:1-Gemisch von **67** + **68** und 3,09 mg Eu(dpm)<sub>3</sub>]: Signale von **67**: 1,02+1,44/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 1,08/d, J = 7, H<sub>3</sub>C–C(7); Signale von **68**: 1,10+1,22/s, 2 H<sub>3</sub>C–C(2); 1,60/d, J = 7, H<sub>3</sub>C–C(7).

9. 5-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-on (**45**). – 9.1. Herstellung und Eigenschaften von **45**. 6,42 g (30,7 mmol) 3-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-propan-1-carbonsäure [5] wurden in 250 ml abs. Äther unter N<sub>2</sub> vorgelegt. Unter Rühren wurden langsam 50 ml 2M (100 mmol) CH<sub>3</sub>Li-Lösung (in Äther) hinzugegeben. Das Reaktionsgut wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und die abgekühlte Lösung langsam in 250 ml gut gerührte ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung getropft. Nach der Phasentrennung extrahierte man den wässrigen Teil mit Äther und arbeitete die vereinigten org. Phasen auf. Aus der Destillation resultierten 4,97 g (78%) 5-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-pentan-2-on (**45**); Sdp. 77°/0,03 Torr.

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,62 H 11,60%

MS.:  $m/e = 208$  (20, M<sup>+</sup>/C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O), 193 (23), 190 (18), 175 (37), 152 (22), 150 (38), 735 (100), 123 (65), 119 (30), 109 (20), 107 (34), 105 (15), 95 (45), 94 (48), 93 (33), 91 (20), 81 (43), 67 (20),

55 (27), 43 (100), 41 (47). – IR.: 2960 *s*, 2930 *s*, 2910 *s*, 2890 *s*, 2865 *s*, 2850 *m*, 2830 *m*, 1722 *s*, 1475 *m*, 1460 *w*, 1445 *w*, 1435 *w*, 1410 *w*, 1380 *w*, 1360 *m*, 1220 *w*, 1200 *w*, 1170 *m*, 1155 *w*, 1145 *w*, 1115 *w*, 1080 *w*, 1060 *w*, 1040 *w*, 970 *w*, 940 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,00/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ ; 1,61/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ; 2,09/*s*, 3  $\text{H}-\text{C}(1)$ ; 1,23–2,12/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(3')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(4')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5')$ ; 2,20–2,48/*m* mit Triplettstruktur,  $J = 7$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ . – UV. (*n*-Pentan): 281 (28).

9.2. *Photolysen von 45*. – 9.2.1. *Orientierende Bestrahlungen*. – a) Je 22,0 mg (0,1057 mmol) **45** wurden in 5 ml *n*-Pentan resp. Benzol, resp. Propan-2-ol (0,0211 M Lösungen) in der Anordnung *H* 7 Std. bis zu einem Eduktumsatz von etwa 85% bestrahlt (Säule I, 210°). Vermutliche Cyclisierungsprodukte traten stets nur in Spuren auf, hingegen wurde eine starke Fragmentierung von **45** beobachtet. – b) Je 22,0 mg (0,1057 mmol) **45** wurden in 5 ml *n*-Pentan resp. Propan-2-ol (0,0211 M Lösungen) in der Anordnung *I* 16,5 Std. bis zu einem Eduktumsatz von etwa 85% bestrahlt (Säule I, 210°). Auch in diesen Versuchen konnte nur eine Fragmentierung von **45** beobachtet werden.

9.2.2. *Präparative Bestrahlungen*. – a) 1,92 g (9,23 mmol) **45** wurden in 250 ml *n*-Pentan (0,0369 M Lösung) in der Anordnung *E* 5 Std. bis zu einem vollständigen Eduktumsatz bestrahlt (Säule I, 197°). Zu etwa 95% erhielt man das bicyclische Alken **44**. – b) 694 mg (3,33 mmol) **45** wurden in 150 ml *n*-Pentan (0,0222 M Lösung) in der Anordnung *F* 4 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 63% bestrahlt (Säule I, 192°; Kieselgel «reinst», Hexan/Pentan/Äther 2:1:1). Nebst anderen leichtflüchtigen Komponenten fiel das Fragmentierungsprodukt **43** zu 80% an.

9.3. *Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von 45*. – 9.3.1. *1-Vinyl-2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-en (43)*. Sdp. 59°/11 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$  (150,25) Ber. C 87,92 H 12,08% Gef. C 87,77 H 12,07%

MS.:  $m/e = 150$  (25,  $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ ), 135 (100), 121 (5), 107 (40), 94 (15), 93 (41), 91 (22), 79 (35), 77 (16), 69 (8), 67 (8), 65 (8), 55 (19), 41 (29). – IR.: 3080 *m*, 3050 *w*, 2990 *s*, 2965 *s*, 2940 *s*, 2910 *s*, 2865 *s*, 2850 *s*, 2830 *s*, 1622 *m*, 1470 *m*, 1460 *m*, 1445 *m*, 1430 *m*, 1415 *w*, 1380 *m*, 1375 *m*, 1360 *s*, 1335 *w*, 1285 *w*, 1265 *w*, 1200 *w*, 1185 *w*, 1170 *w*, 1135 *w*, 1060 *w*, 1040 *w*, 1020 *m*, 985 *m*, 970 *w*, 930 *w*, 912 *s*, 885 *w*, 865 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 1,00/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,34–1,74/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ; 1,57/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,86–2,10/triplettoides *m*,  $J = 6$ , 2  $\text{H}-\text{C}(3)$ ; 4,90/ $d \times d$ ,  $J = 18$ ,  $J = 3 + 5,19/d \times d$ ,  $J = 11$ ,  $J = 3$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ; 6,15/ $d \times d$ ,  $J = 18$ ,  $J = 11$  + weitreichende Kopplung,  $-\text{HC}=\text{}$ . – UV. (*n*-Pentan): 233 (4000).

9.3.2. *2,2,8-Trimethyl-bicyclo[4.2.0]oct-1(6)-en (44)*. Sdp. 63°/11 Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}$  (150,25) Ber. C 87,82 H 12,08% Gef. C 87,64 H 12,14%

MS.:  $m/e = 150$  (32,  $M^+/\text{C}_{11}\text{H}_{18}$ ), 135 (100), 121 (18), 107 (68), 93 (64), 91 (33), 79 (46), 77 (22), 67 (20), 55 (24), 43 (20), 41 (42). – IR.: 2960 *s*, 2930 *s*, 2920 *s*, 2870 *s*, 2840 *s*, 1470 *m*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1435 *m*, 1385 *m*, 1373 *m*, 1362 *m*, 1330 *m*, 1265 *m*, 1220 *m*, 1215 *w*, 1205 *w*, 1195 *w*, 1180 *w*, 1060 *w*, 1050 *w*, 1045 *w*, 1035 *w*, 1010 *w*, 950 *w*, 940 *w*, 905 *w*, 985 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,96 + 1,00/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,15/*d*,  $J = 7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$ ; 0,88–1,96/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(3)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ; 1,84/2-Liniensystem,  $J = 12 + 2,53/4$ -Liniensystem,  $J = 12$ ,  $J = 4$ , 2  $\text{H}-\text{C}(7)$ ; 2,68–3,00/*m*,  $\text{H}-\text{C}(8)$ . Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Kopplungen zwischen  $\text{H}-\text{C}(8)$  und  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$  wie auch zwischen  $\text{H}-\text{C}(8)$  und den 2  $\text{H}-\text{C}(7)$  nachgewiesen werden. – UV. (0,32 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 225 nm.

9.4. *Bestrahlung von 43*. 96,6 mg (0,644 mmol) Dien **43** wurden in 130 ml *n*-Pentan (0,00495 M Lösung) in der Anordnung *E* 2 Std. bis zu einem vollständigen Eduktumsatz bestrahlt (Kieselgel «reinst», Hexan/Pentan/Äther 2:1:1). Zu etwa 95% erhielt man das bicyclische Alken **44**.

10. *4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butanal (42)*. – 10.1. *Herstellung und Eigenschaften von 42*. Man oxydierte 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-1'-en-1'-yl)-butan-1-ol [5] nach Vorschrift *A* zu **42**; Sdp. 94°/0,04 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,10 H 11,45%

MS.:  $m/e = 194$  (31,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ), 179 (31), 176 (11), 162 (10), 161 (80), 150 (16), 138 (16), 135 (45), 133 (25), 124 (13), 123 (100), 121 (26), 119 (41), 111 (27), 109 (25), 108 (11), 107 (59), 105 (65), 97 (13), 96 (14), 95 (86), 94 (32), 93 (50), 91 (37), 82 (16), 81 (91), 79 (54), 77 (21), 71 (11), 69 (31), 67 (45), 65 (11), 57 (11), 55 (52), 53 (21), 43 (27), 41 (81). – IR.: 2960 *s*, 2930 *s*, 2910 *s*, 2870 *s*, 2855 *s*, 2835 *m*, 2720 *m*, 1732 *s*, 1472 *m*, 1458 *m*, 1410 *m*, 1385 *m*, 1380 *m*, 1361 *m*, 1285 *w*,



1202w, 1178w, 1118m, 1095m, 1042w, 1005w, 970w, 938w, 925w, 885w, 860w. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 1,05/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ ; 1,20–2,12/m, 2  $\text{H}-\text{C}(3)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(3')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(4')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5')$ ; 1,61/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ; 2,30–2,50/triplettoides m, 2  $\text{H}-\text{C}(2)$ ; 9,64–9,72/m,  $w_{1/2} = 4$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ . – UV. (*n*-Pentan): 294 (27).

10.2. *Photolyse von 42*. 3,0 g (15,46 mmol) **42** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,0309M Lösung) in der Anordnung C 3,5 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 95% bestrahlt (Säule I, 179°; Kieselgel, Pentan/Äther 19:1). Nebst mehreren, in kleiner Ausbeute anfallenden, nicht untersuchten Produkten erhielt man das bicyclische Alken **44** in 84proz. Ausbeute<sup>21</sup>).

**11. Dihydro- $\alpha$ -jonon (37)** [11] [34]. – 11.1. *Herstellung und Eigenschaften von Dihydro- $\alpha$ -jonon- $d_5$  (69)*. 3,88 g (20 mmol) **37** wurden in 2 parallel durchgeführten Ansätzen nach Vorschrift B behandelt; es resultierten 3,30 g (83%) *Dihydro- $\alpha$ -jonon- $d_5$  (69)*; Sdp. 105°/2 Torr. – MS.:  $m/e = 199$  (4,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ ,  $d_5 = 80\%$ ,  $d_4 = 20\%$ ), 184 (3), 181 (12), 166 (6), 143 (7), 137 (12), 136 (100), 125 (11), 123 (14), 122 (10), 121 (80), 108 (10), 107 (17), 97 (70), 96 (11), 95 (10), 94 (12), 93 (33), 92 (10), 91 (12), 81 (29), 80 (14), 79 (16), 77 (10), 69 (10), 67 (10), 55 (10), 46 (60), 43 (10), 41 (20). – IR.: 3030w, 2950s, 2930s S, 2910s, 2860s, 2838s S, 2250w, 2210w, 2170w, 2120w, 1710s, 1610w, 1475m, 1465m, 1450s, 1385s, 1378m, 1364s, 1344w, 1310w, 1270m S, 1240s, 1218m, 1138w, 1110w, 1078w, 1035w, 1022w, 995w. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,90 + 0,95/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ ; 1,60–1,76/m,  $w_{1/2} = 4$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ; 1,00–2,12/m, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  +  $\text{H}-\text{C}(1')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(4')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5')$ ; 5,20–5,36/m,  $w_{1/2} = 10$ ,  $\text{H}-\text{C}(3')$ .

11.2. *Photolyse von 37*. 6,0 g (30,92 mmol) **37** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,0618M Lösung) in der Anordnung A 8 Std. bis zu einem 89proz. Umsatz bestrahlt (Säule I, 195°; Kieselgel, Hexan/Pentan/Äther 2:1:1). Es wurde die folgende Produktzusammensetzung ermittelt: 80% Dien **23**, 14% tricyclischer Äther **38**, 2% Dihydro- $\alpha$ -jonon (**39**), sowie 4% nicht näher untersuchte Produkte.

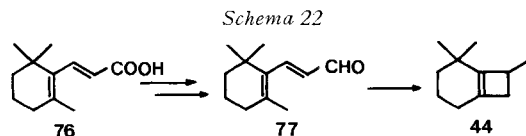
11.3. *Beschreibung der Bestrahlungsprodukte von 37*. – 11.3.1. *2,6,6-Trimethyl-1-methylen-cyclohex-2-en (23)*. MS.:  $m/e = 136$  (44,  $M^+/\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ), 121 (100), 107 (22), 105 (21), 93 (57), 91 (23), 79 (35), 77 (23), 67 (15), 55 (14), 53 (13), 43 (14), 41 (24). – IR.: 3098w, 3010m, 2960s, 2915s, 2870s, 2840s, 1640w, 1600m, 1475m S, 1460m, 1450m, 1440m, 1380m, 1360m, 1340w, 1215w, 1200w, 1120w, 1095w, 1080w, 890s, 675w. –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1,12/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,34–1,60/m, 2  $\text{H}-\text{C}(5)$ ; 1,76–1,92/m,  $w_{1/2} = 4$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 2,00–2,30/m, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$ ; 4,90–5,05/m,  $w_{1/2} = 7$ ,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(1)$ ; 5,54–5,74/m,  $w_{1/2} = 10$ ,  $\text{H}-\text{C}(3)$ . – UV. (*n*-Pentan): 229 (12990), 236 (14150), 244 (9500).

11.3.2. *3 $\beta$ ,7,7,10 $\beta$ -Tetramethyl-2 $\alpha$ -oxa-tricyclo[4.3.1.0 $^{3,10}$ ]decan (38)*. Sdp. 55°/0,04 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,30 H 11,37%

MS.:  $m/e = 194$  (1,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ), 179 (1), 176 (4), 161 (3), 136 (30), 121 (23), 107 (6), 96 (11), 95 (100), 94 (14), 93 (12), 81 (15), 79 (11), 67 (12), 55 (11), 43 (17), 41 (13). – IR.: 2970s, 2960s, 2935s, 2915s S, 2870s, 2840m, 2755w, 1480m, 1466s, 1460m S, 1450m S, 1445m, 1440m, 1391m, 1385s, 1381s, 1374s, 1366s, 1350m, 1330m, 1315w, 1295w, 1235m S, 1225m, 1195w, 1180w, 1160s, 1125w, 1095m, 1085m, 1065s, 1045m, 1020w, 1000w, 980s, 965m, 940s, 921s, 895s, 879s, 870m. –  $^1\text{H-NMR.}$ : 0,93 + 1,01/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$  +  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 1,29/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ; 0,80–2,22/m, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5)$  +  $\text{H}-\text{C}(6)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(8)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(9)$ ; 4,34/t,  $J = 3$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ . Verschiebungsversuch [24,6 mg **38** und 5,09 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 1,12 + 1,22/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,48/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 1,97/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ . –  $^1\text{H-NMR.}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ): 0,86 + 0,89 + 0,97/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$  +  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 1,37/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ; 0,74–2,20/m, 2  $\text{H}-\text{C}(4)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5)$  +  $\text{H}-\text{C}(6)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(8)$  + 2  $\text{H}-\text{C}(9)$ ; 4,44/t,  $J = 3$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ . – UV. (0,685 mg/10 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 220 nm.

<sup>21</sup>) Auf einem dritten Wege wurde das bicyclische Alken **44** in 50proz. Ausbeute aus der Bestrahlung des Aldehyds **77** in *n*-Pentan mit dem vollen Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners erhalten.



Ausgehend von der bekannten Säure **76** [33] wurde **77** analog zu den Reaktionen **58** → **11** → **7** hergestellt.

11.4. *Photolyse von 69*. 3,30 g (16,58 mmol) **69** wurden in 500 ml *n*-Pentan (0,0331 M Lösung) in der Anordnung *A* 3,5 Std. bestrahlt (Säule II, 180°). Das pentadeuterierte Bestrahlungsprodukt **70** wurde am GC. abgetrennt.

*3β,7,7,10β-Tetramethyl-2α-oxa-tricyclo[4.3.1.0<sup>3,10</sup>]decan-d<sub>5</sub> (70)*. MS.: *m/e* = 199 (gerade noch sichtbar,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{D}_5\text{O}$ ,  $d_5 = 80\%$ ,  $d_4 = 20\%$ ), 181 (1), 165 (1), 136 (12), 121 (11), 100 (98), 99 (100), 98 (12), 97 (9), 81 (13), 69 (7), 55 (8), 46 (4), 43 (10), 41 (10). – IR.: 2950 *s*, 2920 *s*, 2860 *s*, 2218 *m*, 2200 *w*, 2100 *w*, 1475 *m*, 1462 *s*, 1455 *m*, 1425 *w*, 1382 *s*, 1376 *s*, 1362 *m*, 1348 *w*, 1315 *w*, 1289 *w*, 1270 *w*, 1225 *w*, 1160 *w*, 1143 *w*, 1120 *w*, 1102 *w*, 1080 *m*, 1072 *m*, 1050 *w* *S*, 1040 *m*, 1035 *m*, 1020 *m*, 1005 *w*, 985 *w* *S*, 975 *s*, 960 *w*, 938 *s*, 895 *s*, 870 *m*, 850 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,94 + 1,01/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 0,80–2,20/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(5) + \text{H}-\text{C}(6) + 2 \text{H}-\text{C}(8) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ ; 4,33/*t*, *J* = 3,  $\text{H}-\text{C}(1)$ .

11.5. *Chemische Belege*. – 11.5.1. *Pyrolyse von 38*. 120,1 mg (0,619 mmol) **38** wurden 23 Std. bei 190° nach Vorschrift *C* pyrolysiert. Es konnten am GC. (Säule I, 163°) die Verbindungen **71** (37%) und **72** (45%) abgetrennt werden. Die restlichen 18% setzten sich aus mehreren, nicht untersuchten Verbindungen zusammen; die Bildung von Dihydrojononen kann ausgeschlossen werden.

11.5.1.1. *2,2,6β,7-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]non-7-en-5α-ol (71)*.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$  (194,31) Ber. C 80,35 H 11,41% Gef. C 80,22 H 11,25%

MS.: *m/e* = 194 (3,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ), 179 (2), 176 (13), 161 (13), 135 (13), 120 (13), 119 (9), 107 (18), 106 (34), 105 (15), 95 (100), 94 (53), 81 (15), 79 (24), 67 (8), 55 (16), 43 (11), 41 (19). – IR.: 3640–3440 *s* (Max. bei 3560), 3040 *m*, 2995 *s*, 2970 *s* *S*, 2940 *s* *S*, 2860 *s* *S*, 2860 *s*, 1645 *w*, 1480 *m* *S*, 1475 *m*, 1455 *s*, 1450 *s*, 1440 *m*, 1390 *s*, 1385 *s*, 1380 *m*, 1365 *m*, 1340 *w*, 1310 *w*, 1285 *m*, 1275 *m*, 1250 *m*, 1230 *w*, 1175 *w*, 1155 *w*, 1130 *w*, 1100 *w*, 1065 *s*, 1055 *m*, 1020 *w*, 1010 *m*, 1000 *m*, 990 *m*, 975 *w* *S*, 965 *m*, 955 *m*, 910 *m*, 885 *m*, 860 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,92 + 1,07 + 1,16/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,46/*s*,  $\text{HO}-\text{C}(5)$ ; 1,58–1,68/*m*,  $w_{1/2} = 6$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 0,80–1,26/*m* + 1,50–2,40/*m*,  $\text{H}-\text{C}(1) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ ; 3,32–3,44/*m*,  $w_{1/2} = 6$ ,  $\text{H}-\text{C}(5)$ ; 5,58–5,75/*m*,  $w_{1/2} = 6$ ,  $\text{H}-\text{C}(8)$ . – UV. (0,12 mg/5 ml *n*-Pentan): Endabsorption bis 225 nm.

11.5.1.2. *4-Methyl-4-(2',3'-dimethyl-cyclopent-2'-en-1'-yl)-pentanal (72)*. – MS.: *m/e* = 194 (1,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ ), 161 (1), 137 (1), 121 (1), 96 (11), 95 (100), 94 (10), 81 (6), 79 (5), 67 (7), 55 (8), 41 (7). – IR.: 2960 *s*, 2940 *s* *S*, 2875 *s*, 2860 *s* *S*, 2845 *s*, 2820 *s*, 2715 *m*, 1730 *s*, 1480 *m* *S*, 1470 *m*, 1455 *m* *S*, 1445 *m*, 1415 *w*, 1390 *m*, 1385 *m* *S*, 1370 *m*, 1325 *w*, 1280 *w*, 1200 *w*, 1160 *w*, 1110 *w*, 1090 *w*, 1065 *w*, 1020 *w*, 965 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,86 + 0,92/*s*,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4) + 3 \text{H}-\text{C}(5)$ ; 1,59–1,72/*m*,  $w_{1/2} = 7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2') + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$ ; 0,90–2,50/*m*, 2  $\text{H}-\text{C}(2) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + \text{H}-\text{C}(1') + 2 \text{H}-\text{C}(4') + 2 \text{H}-\text{C}(5')$ ; 9,62–9,70/*m*,  $w_{1/2} = 4$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ . – UV. (*n*-Pentan): 294 (26).

11.5.2. *Hydrierung von 71*. 28,3 mg (0,145 mmol) **71** wurden nach Vorschrift *D* 1 Tag hydriert. In quantitativer Ausbeute erhielt man 2,2,6β,7α-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]nonan-5α-ol (**73**). MS.: *m/e* = 181 (5,  $M^+ - 15$ ), 178 (15,  $M^+ - 18$ ), 163 (39), 140 (19), 139 (37), 137 (23), 125 (35), 123 (54), 122 (30), 121 (21), 109 (67), 108 (38), 107 (57), 97 (33), 96 (27), 95 (64), 93 (39), 91 (19), 84 (26), 83 (95), 82 (33), 81 (96), 79 (29), 69 (68), 67 (39), 57 (55), 55 (93), 43 (61), 41 (100). – IR.: 3630 *m*, 3570–3420 *w*, 3000 *s*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2875 *s*, 1480 *m*, 1470 *s*, 1455 *s*, 1388 *m*, 1375 *m*, 1365 *w*, 1350 *w*, 1330 *w*, 1270 *w*, 1250 *w*, 1210 *m*, 1170 *w*, 1135 *w*, 1100 *m*, 1070 *m*, 1055 *w* *S*, 1050 *m*, 1030 *w*, 1010 *m*, 1000 *m*, 975 *m*, 960 *m*, 950 *m*, 920 *w*, 895 *m*, 855 *w*. –  $^1\text{H-NMR}$ .: 0,74/*s*,  $\text{HO}-\text{C}(5)$ ; 0,89 + 0,96 + 1,05/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,06/*d*, *J* = 6,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 0,70–2,00/*m*,  $\text{H}-\text{C}(1) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + \text{H}-\text{C}(7) + 2 \text{H}-\text{C}(8) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ ; 3,54–3,66/*m*,  $w_{1/2} = 7$ ,  $\text{H}-\text{C}(5)$ . Verschiebungsversuch [19,8 mg **73** und 5,27 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 1,12 + 1,34 + 1,42/*s*, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 1,77/doubletoides Signal,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ . – UV. (0,20 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

11.5.3. *Reduktive Spaltung von 38 mit Li in Äthylendiamin*. 221,7 mg (1,142 mmol) **38** und 275 mg (39,6 mmol) *Li* wurden nach Vorschrift *F* zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde an 70 g Kieselgel «reinst» (Hexan/Pentan/Äther 2:1:1) chromatographiert. Es resultierten 115,2 mg **73** (60%), 67,7 mg **74** (35%) und 8,4 mg **65** (siehe 2.6.3.1) (5%).

*2,2,6β,7β-Tetramethyl-bicyclo[4.3.0]nonan-5α-ol (74)*. MS.: *m/e* = 196 (gerade noch sichtbar,  $M^+/\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}$ ), 181 (4), 178 (13), 163 (98), 139 (17), 137 (15), 125 (24), 123 (16), 122 (28), 121 (19), 109 (69), 108 (17), 107 (43), 97 (18), 96 (31), 95 (100), 93 (30), 83 (49), 81 (46), 79 (18), 69 (37), 67 (22), 57 (25), 55 (45), 43 (30), 41 (46). – IR.: 3635 *m*, 3580–3300 *w*, 2990 *s* *S*, 2960 *s*, 2940 *s* *S*,

2875 s, 2860 s S, 1480 m, 1470 m, 1455 m, 1450 m S, 1390 m, 1365 m, 1305 w, 1290 w, 1250 w, 1180 w, 1150 w, 1120 w, 1090 w, 1075 w, 1055 s, 1040 m S, 1030 w, 1020 w, 1015 m, 1000 m, 980 m, 950 w, 920 w, 890 w, 850 w. –  $^1\text{H-NMR}$ : 0,87 + 0,89 + 0,97/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ ; 0,97/d,  $J = 7$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,21/s,  $\text{HO}-\text{C}(5)$ ; 0,90–2,35/m,  $\text{H}-\text{C}(1) + 2 \text{H}-\text{C}(3) + 2 \text{H}-\text{C}(4) + \text{H}-\text{C}(7) + 2 \text{H}-\text{C}(8) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ ; 3,53/triplettoides m,  $\text{H}-\text{C}(5)$ . Verschiebungsversuch [22,4 mg **74** und 5,33 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 1,10 + 1,12/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2)$ ; 1,64/d,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$ ; 1,72/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$ . – UV. (0,31 mg/5 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 210 nm.

**12. 4-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohex-2'-en-1'-yl)-pentan-2-on (40).** – 12.1. *Herstellung und Eigenschaften von 40.* In Analogie zur Herstellung von **29** [5] wurde **40** aus der Reaktion von  $\alpha$ -Jonon mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}/\text{CuJ}$ -Reagens gewonnen. Die Ausbeute an **40** betrug jedoch nur 7%. Sdp.  $75^\circ/0,02$  Torr. – MS.:  $m/e = 208$  (2,  $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ ), 190 (6), 175 (4), 150 (66), 135 (22), 134 (9), 124 (20), 123 (100), 121 (20), 109 (34), 107 (17), 95 (18), 93 (14), 91 (12), 85 (62), 81 (54), 79 (10), 69 (12), 67 (17), 57 (16), 55 (17), 43 (46), 41 (29). – IR.: 3040 w S, 2960 s, 2940 s S, 2920 s, 2875 s, 2845 m, 1718 s, 1475 m, 1458 m, 1450 m, 1435 m, 1420 w, 1390 m, 1380 m S, 1375 m, 1365 s, 1358 s, 1328 w, 1305 w, 1265 w, 1188 w, 1162 s, 1141 w, 1090 w, 1068 w, 1030 w, 962 w, 930 w. –  $^1\text{H-NMR}$ : 0,89 + 1,02/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6')$ ; 1,02/d,  $J = 7$ , 3  $\text{H}-\text{C}(5)$ ; 1,64–1,78/m,  $w_{1/2} = 4$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$ ; 2,05/s, 3  $\text{H}-\text{C}(1)$ ; 0,90–2,60/m, 2  $\text{H}-\text{C}(3) + \text{H}-\text{C}(4) + \text{H}-\text{C}(1')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(4')$  + 2  $\text{H}-\text{C}(5')$ ; 5,24–5,42/m,  $w_{1/2} = 8$ ,  $\text{H}-\text{C}(3')$ . – UV. (*n*-Pentan): 283 (27).

12.2. *Photolyse von 40.* 468 mg (2,25 mmol) **40** wurden in 120 ml *n*-Pentan (0,018 M Lösung) in der Anordnung E 5,5 Std. bis zu einem Eduktumsatz von 87% bestrahlt (DC.-Kontrolle; Kiesels gel, Pentan/Äther 9:1). Es wurde die folgende Produktverteilung ermittelt: 12% Kohlenwasserstoffgemisch, 58% tricyclischer Äther **41**, 7% eines nicht untersuchten Substanzgemisches; die restlichen 23% konnten bei der Chromatographie nicht eluiert werden.

12.3. *Beschreibung des isolierten Bestrahlungsproduktes von 40:* 3 $\beta$ ,5 $\xi$ ,7,7,10 $\beta$ -Pentamethyl-2 $\alpha$ -oxa-tricyclo[4.3.1.0 $^{8,10}$ ]decan (**41**). Sdp.  $60^\circ/0,02$  Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$  (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,71 H 11,70%

MS.:  $m/e = 208$  (gerade noch sichtbar,  $M^+/\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ ), 190 (3), 175 (3), 150 (4), 123 (8), 120 (8), 110 (12), 109 (100), 108 (18), 93 (10), 85 (4), 81 (15), 67 (18), 55 (15), 43 (25), 41 (24). – IR.: 2960 s, 2940 s, 2904 s S, 2875 s, 1480 m, 1460 m, 1445 m, 1431 m, 1390 m S, 1388 s, 1382 s, 1375 m, 1368 m, 1350 w, 1331 w, 1315 w, 1305 w, 1280 w, 1260 w, 1250 w, 1232 w, 1205 w, 1190 w, 1168 s, 1120 w, 1105 w, 1095 w, 1080 w, 1061 w, 1048 m, 1018 w, 990 m, 970 m, 953 s, 940 w, 910 w, 901 s, 880 m. –  $^1\text{H-NMR}$ : 0,88 + 1,00 + 1,04/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 1,06/d,  $J = 6$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ; 1,25/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ ; 0,90–2,60/m, 2  $\text{H}-\text{C}(4) + \text{H}-\text{C}(5) + \text{H}-\text{C}(6) + 2 \text{H}-\text{C}(8) + 2 \text{H}-\text{C}(9)$ ; 4,30/t,  $J = 3$ ,  $\text{H}-\text{C}(1)$ . Verschiebungsversuch [57,8 mg **41** und 4,61 mg  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]: 0,99 + 1,06 + 1,18/s, 2  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}(10)$ ; 1,12/d,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$ ; 1,47/s,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$ . – UV. (0,752 mg/20 ml *n*-Pentan): leer oberhalb 220 nm.

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Seibl für die Hilfe bei der Interpretation und Frau L. Gologowski für die Aufnahme der MS. Fr. B. Brandenberg, Fr. I. Buhrow und Herru K. Hillbrunner sei für die Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren gedankt, die in der Instrumentalabteilung der ETHZ (Leitung für NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth) erfolgte. Für die Mithilfe bei der Diskussion instrumentalanalytischer Probleme danken wir Herrn Prof. Dr. J. F. M. Oth sowie Herrn Dr. E. Pretsch, ETHZ. Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor der ETHZ unter der Leitung von Herrn W. Manser durchgeführt. Schliesslich danken wir Herru K. Job für die Mithilfe bei der Herstellung von Ausgangsmaterialien.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 82. Mitt.: E. P. Müller & O. Jeger, *Helv.* 58, 2173 (1975).
- [2] M. P. Zink & H. R. Wolf, *Chimia* 28, 22 (1974).
- [3] P. Gull, H. Wehrli & O. Jeger, *Helv.* 54, 2158 (1971).
- [4] H. Wehrli, M. S. Heller, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 44, 2162 (1961); M. S. Heller, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 45, 1261 (1962); J. Iriarte, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 46, 1599 (1963); E. Altenburger, H. Wehrli & K. Schaffner, *Helv.* 48, 704 (1965); R. Imhof, W. Graf, H. Wehrli & K. Schaffner, *Chem. Commun.* 1969, 852.
- [5] M. P. Zink, J. Ehrenfreund & H. R. Wolf, *Helv.* 57, 1116 (1974).
- [6] J. Becker, J. Ehrenfreund, O. Jeger, G. Ohloff & H. R. Wolf, *Helv.* 57, 2679 (1974).

- [7] G. Ohloff, Liebigs Ann. Chem. 627, 79 (1959).  
 [8] A. G. Armour, G. Büchi, A. Eschenmoser & A. Storni, Helv. 42, 2233 (1959).  
 [9] J. A. Marshall & J. P. Arrington, J. org. Chemistry 36, 214 (1971).  
 [10] A. van Wageningen & H. Cerfontain, Tetrahedron Letters 1972, 3679.  
 [11] H. R. Wolf & M. P. Zink, Helv. 56, 1062 (1973).  
 [12] C. Krug, Th. J. de Boer, H. G. Having, R. Ter Heide & H. Boelens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 87, 641 (1968).  
 [13] G. Germain, P. Main & M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. B 26, 274 (1970).  
 [14] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, S. 214, Kynoch Press, Birmingham 1962.  
 [15] R. F. Stewart, E. R. Davidson & W. T. Simpson, J. chem. Physics 42, 3175 (1965).  
 [16] C. K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL 3794 (1965).  
 [17] G. Ohloff & G. Uhde, Helv. 53, 531 (1970).  
 [18] W. Skorianetz & G. Ohloff, Helv. 59, 1 (1976).  
 [19] R. R. Sauers, W. Schinski, M. M. Mason, E. O'Hara & B. Byrne, J. org. Chemistry 38, 642 (1973).  
 [20] N. C. Yang, M. Nussim & D. R. Coulson, Tetrahedron Letters 1965, 1525.  
 [21] D. R. Arnold, Advances in Photochemistry 6, 301 (1968).  
 [22] N. J. Turro & P. A. Wriede, J. Amer. chem. Soc. 92, 320 (1970).  
 [23] W. K. Robbins & R. H. Eastman, J. Amer. chem. Soc. 92, 6077 (1970).  
 [24] W. C. Herndon, Fortschr. chem. Forsch. 46, 141 (1974).  
 [25] D. C. Nonhebel & J. C. Walton in 'Free Radical Chemistry', S. 498, Cambridge University Press 1974; M. J. Perkins in 'Organic Reaction Mechanisms', herausgeg. von B. Capon & C. W. Rees, Interscience, London 1968, S. 293.  
 [26] R. A. Cormier, W. L. Schreiber & W. C. Agosta, J. Amer. chem. Soc. 95, 4873 (1973); R. A. Cormier & W. C. Agosta, *ibid.* 96, 618 (1974).  
 [27] J. C. Dalton & N. J. Turro, Ann. Rev. physic. Chemistry 21, 499 (1970).  
 [28] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, Tetrahedron Letters 1964, 1143.  
 [29] K. Ratcliffe & R. Rodehorst, J. org. Chemistry 35, 4000 (1970).  
 [30] H. C. Brown, S. Ikegami & J. H. Kawakami, J. org. Chemistry 35, 3243 (1970).  
 [31] D. Guénard, Diss. Université de Paris-Sud 1974.  
 [32] M. Stoll, Helv. 38, 1587 (1955).  
 [33] P. de Tribolet, Diss. ETH Zürich, 1955.  
 [34] A. Skita, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 3312 (1912).

## 5. Neue Ambra-Riechstoffe durch photochemische Reaktionen von 15, 16-Dinorlabd-8(20)-en-13-on

Photochemische Reaktionen [1], 84. Mitteilung

von **Günther Ohloff** und **Christian Vial**

Firmenich SA, Forschungslaboratorium, 1211 Genf 8

und von **Hans Richard Wolf** und **Oskar Jäger**

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen  
Technischen Hochschule, 8006 Zürich

(25. IX. 75)

### New Ambra Odorants by Photoreactions of 15, 16-Dinorlabd-8(20)-en-13-one.

*Summary.* UV-irradiation of 15,16-dinorlabd-8(20)-en-13-one (**1**) led to the fragmentation product **4** and its photo-cyclisation product **5**. Ethers **6** and **7** and the  $\beta$ ,  $\gamma$ -unsaturated alcohols **8** and **10** were formed *via* ketone **9**, a double bond isomer of **1**. The olfactory properties of the photo-products are described.