

6. Photochemische Reaktionen

85. Mitteilung [1]

Zur Photochemie von α, β -Epoxy-eucarvon

von Bruno Frei¹⁾ und Hans Richard Wolf

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

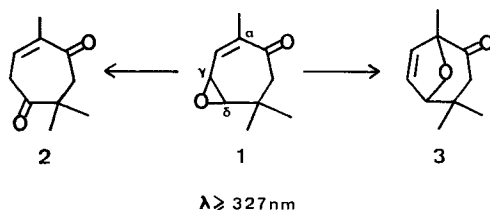
(17. IX. 75)

Photochemistry of α, β -epoxy-eucarvone. – *Summary.* On π, π^* -excitation ($\lambda = 254$ nm) **4** isomerizes to the bicyclic ketoaldehyde **5**; on n, π^* -excitation ($\lambda \geq 280$ nm) **4** gives **5**, the β, γ -unsaturated ketone **6**, the enone **7** and the cyclobutanone **8**. Scission of the (C–C)-bond of the oxirane **4** would give the dihydrofurane **e**, which could isomerize to the ketoaldehyde **5**. On the other hand, **4** is assumed to isomerize to the β, γ -unsaturated aldehyde **c**, which could yield **6** and **7** by photodecarbonylation. The cyclo-butanone **8** is shown to be a photoisomer of the ketone **6**.

Furthermore, eucarvol (**18**) rearranges by a thermal [1,5]-H-shift to dihydro-eucarvone (**20**); on UV-irradiation **18** gives the bicyclic isomers **27** and **28**.

1. Einführung. – Den unmittelbaren Anlass zur vorliegenden Arbeit gab das photochemische Verhalten von γ, δ -Epoxy-eucarvon (**1**), das im Rahmen einer Versuchsreihe zur Photochemie vinyloger Epoxyketone [2] [3] bestrahlt wurde. Wie gezeigt werden konnte [4], erfährt das γ, δ -Epoxy-enon **1** bei der n, π^* -Anregung Spaltung der (C_(γ)-O)-Bindung: in der Folge wird einerseits unter [1,2]-H-Verschiebung das α, β -ungesättigte 1,5-Diketon **2** ausgebildet, andererseits tritt Ringschluss zur Dihydrofuranverbindung **3** auf. In diesem Zusammenhang schien es von Interesse, die Photochemie des isomeren α, β -Epoxy-eucarvons (**4**) [5] zu untersuchen.

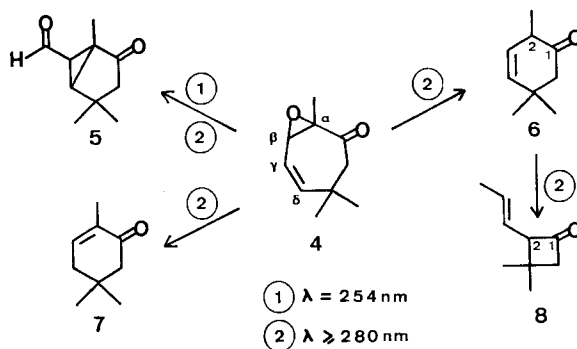
Schema 1



2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolyse von 4 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Die Bestrahlung einer 0,6proz. Pentanlösung von **4** mit dem Licht eines Hg-Niederdruckbrenners lieferte bei einem Eduktumsatz von 88% neben nicht identifizierten Polymeren als einziges Photoprodukt den isomeren Ketoaldehyd **5** (38%, Isomeren-gemisch). Das gleiche Produktbild wurde bei der Photolyse von **4** unter Sauerstoff-ausschluss beobachtet.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit von B. Frei, ETHZ 1975.

Schema 2



2.2. *Photolyse von 4 mit Licht von $\lambda \geq 280 \text{ nm}$.* Eine 0,7proz. Pentanlösung von **4** wurde hinter Pyrex mit dem Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners bestrahlt. Bei einem Eduktumsatz von 70% erhielt man neben nicht identifizierten Polymeren als Photoprodukte 7% Ketoaldehyde **5** (Isomerenmischung), 12% β,γ -ungesättigtes Keton **6**, 2% α,β -ungesättigtes Keton **7** und 5% Cyclobutanon **8**.

2.3. *Photolyse von 4 mit Licht von $\lambda \geq 327 \text{ nm}$.* Eine 0,2proz. Pentanlösung von **4** wurde hinter einem Acetonfilter mit Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners bis zu einem Eduktumsatz von 70% bestrahlt. Man erhielt nahezu die gleiche Produktverteilung wie bei 2.2. Das Cyclobutanon **8** hingegen konnte nicht nachgewiesen werden.

2.4. *Versuche zur Photosensibilisierung von 4.* Die Photolyse von **4** in Aceton mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ (Quarz, Hg-Niederdruckbrenner) führte zu unspezifischer Eduktabnahme. Bestrahlte man **4** in Gegenwart von Benzol mit Licht von $\lambda \geq 245 \text{ nm}$ (Quarz, Hg-Mitteldruckbrenner), so wurde bei 85proz. Eduktumsatz die gleiche Produktverteilung wie bei 2.2. erhalten.

2.5. *Photolyse von 6 mit Licht von $\lambda \geq 280 \text{ nm}$.* Unter den in 2.2. angegebenen Bedingungen lieferte die 0,2proz. Pentanlösung von **6** bei einem Eduktumsatz von 63% als einziges Photoprodukt zu 32% das Cyclobutanon **8**.

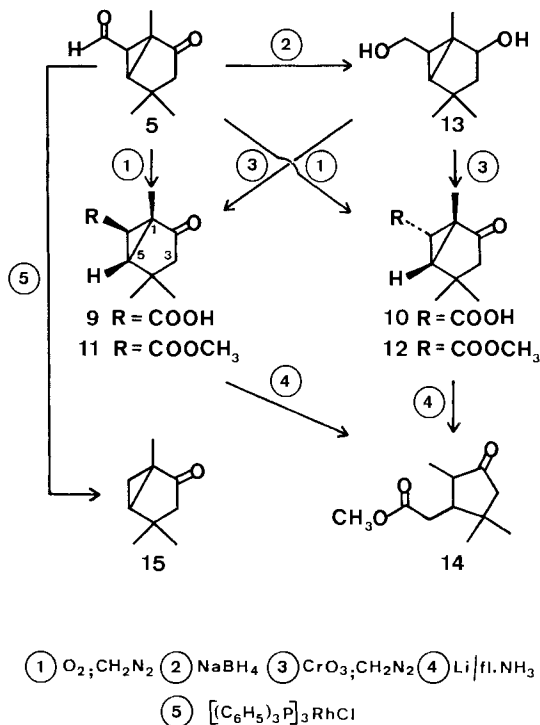
3. Struktur der Photoprodukte. - 3.1. *Ketoaldehyde 5.* Die Struktur der zu **4** isomeren Ketoaldehyde **5** wird durch die spektralanalytischen Daten nur teilweise belegt. Während man im IR.-Spektrum Banden einer Formylgruppe (2742 und 1720 cm^{-1}) und eines Fünfringketons (1745 cm^{-1}) sieht, weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich auf das Vorliegen eines Aldehydgemisches hin. In der Folge wurde die Zusammensetzung von **5** und die Struktur der Komponenten chemisch abgeleitet (siehe Schema 3).

Das Aldehydgemisch **5** lieferte beim Rühren unter Sauerstoff bei 100proz. Eduktumsatz ein Gemisch der diastereomeren Ketosäuren **9** und **10**. Bei der Umkristallisation des Rohproduktes aus Äther/Pentan fiel reine kristalline Ketosäure **9** an. Das Diastereomer **10** konnte in der Mutterlauge nur angereichert, aber nicht ganz von **9** abgetrennt werden. Die stereochemische Zuordnung bzgl. des C(6)-Zentrums in **9** und **10** erfolgte anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten: im Spektrum von **9** bilden die Wasserstoffatome am C(5) und C(6) bei 2,19 ppm ein *AB*-System mit einer für *trans*-ständige

Cyclopropan-Wasserstoffatome charakteristischen Kopplung von $J = 4$ Hz. Das Diastereomer **10** hingegen weist für diese Wasserstoffatome bei 2,12 ppm ein AB -System mit einer für *cis*-ständige Cyclopropan-Wasserstoffatome typischen Kopplung von $J = 9$ Hz auf.

Versetzte man das bei der Autooxydation von **5** erhaltene Gemisch der Säuren **9** und **10** mit Diazomethan, so fiel ein 2:1-Gemisch der diastereomeren Keto-ester **11** und **12** an, das sich gas-chromatographisch auftrennen liess (Spektraldaten von **11** und **12**: siehe exper. Teil).

Schema 3



In den ¹H-NMR.-Spektren von **5**, **9**, **10**, **11** und **12** beobachtet man für die Cyclopropan-Wasserstoffatome eine starke Entschirmung durch die Carbonylgruppen ($\delta = 1,96$ – $2,4$ ppm). Im Diastereomergemisch des Diols **13**, dem Produkt der NaBH₄-Reduktion von **5**, erscheinen hingegen die Wasserstoffatome am C(5) und C(6) als Multiplette mit der für Cyclopropan-Wasserstoffatome typischen Lage von 0,55–0,85 ppm. Das Diastereomergemisch **13** wurde mit CrO₃/H₂SO₄ in Aceton oxydiert und das Rohprodukt mit Diazomethan versetzt, wobei wiederum das Gemisch der Keto-ester **11** und **12** anfiel.

Zum weiteren Nachweis des Cyclopropanringes in den Keto-aldehyden **5** wurde das Gemisch der Ester **11** und **12** mit Lithium in flüssigem Ammoniak reduziert. Hierbei wurde der Dreiring unter Bildung des sterisch einheitlichen Keto-esters **14** (24%) geöffnet. **14** zeigt nun im ¹H-NMR.-Spektrum für die zur Fünfring-Ketogruppe

α -ständige Methylgruppe ein Dublett. Die Struktur von **14** wird durch die übrigen Spektraldaten eindeutig belegt (siehe exper. Teil).

Schliesslich wurden die Keto-aldehyde **5** mit $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ zu einem einheitlichen, bicyclischen Keton (44%) decarbonyliert; Hinweise auf Struktur **15** geben die Spektraldaten: im IR.-Spektrum sieht man CH-Streckschwingungen der Cyclopropan-Wasserstoffatome bei 3075, 3020 und 3010 cm^{-1} sowie eine Fünfring-Ketonbande bei 1730 cm^{-1} . Im 1H -NMR.-Spektrum erscheinen die Wasserstoffatome am C(6) als Multiplette bei 0,84–1,20 ppm. Das Wasserstoffatom am C(5) bildet ein Doppeldublett bei 1,69 ppm, und für die zur Ketogruppe α -ständigen Methylenwasserstoffatome sieht man ein *AB*-System bei 1,90 ppm ($J = 18$ Hz).

3.2. *Ketone 6 und 7.* Die Struktur von **6** wird durch die Daten des 1H -NMR.-Spektrums gestützt: bei 1,12 ppm erscheint die Methylgruppe an C(2) als Dublett und bei 2,86 ppm das allylische H–C(2) als quartettähnliches Signal; die geminalen Wasserstoffatome am C(6) bilden ein *AB*-System bei 2,31 ppm und die olefinischen Wasserstoffatome ein *AB*-System bei 5,53 ppm. Des weiteren zeigt **6** im MS. aus M^+ starke Ketenspaltung ($M^+ - 42$). Behandelt man **6** mit Spuren von Säure, so tritt quantitative Isomerisierung zum α, β -ungesättigten Keton **7** ein. Die Struktur von **7** ergibt sich aus den instrumentalanalytischen Daten (siehe exper. Teil).

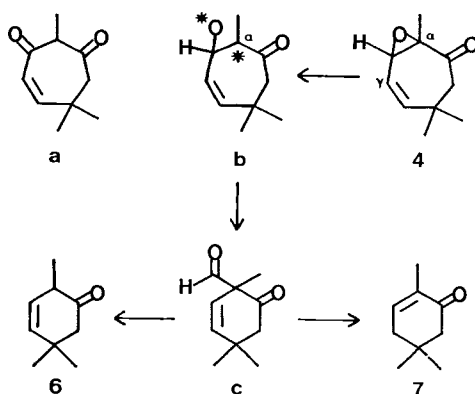
3.3. *Vierringketon 8.* Die Struktur **8** kann ebenfalls eindeutig aus den Spektraldaten abgeleitet werden: beobachtet man im IR.-Spektrum bei 1780 cm^{-1} die Bande eines Vierringketons, so zeigt das UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 295 nm mit einem für homokonjugierte Ketone typischen Extinktionswert von $\epsilon = 78$ [6]. Im MS. beobachtet man aus M^+ starke Ketenspaltung zu $m/e = 96$ sowie die Abspaltung von Isobutylen ($M^+ - 56$). Das 1H -NMR.-Spektrum zeigt für die Methylen-Wasserstoffatome des Vierrings bei 2,64 ppm ein *AB*-System, das durch Kopplung mit dem zur Ketogruppe α -ständigen, allylischen H–C(2) dublettiert wird; diese tertiären Wasserstoffatome erscheinen ihrerseits als Dublett bei 3,42 ppm. Die olefinischen Wasserstoffatome der Seitenkette bilden ein *AB*-System bei 5,44 ppm, wobei die Kopplung von $J = 15$ Hz auf eine *trans*-Anordnung deutet (weitere 1H -NMR.- und ^{13}C -NMR.-Daten: siehe exper. Teil).

4. Diskussion. – Die in den Abschnitten 2.1., 2.2. und 2.3. zusammengefassten Ergebnisse zeigen für das photochemische Verhalten von α, β -Epoxy-eucarvon (**4**) eine Wellenlängenabhängigkeit: bei der π, π^* -Anregung ($\lambda = 254$ nm) wird neben der Bildung von Polymeren einzig die neuartige Photoisomerisierung **4** \rightarrow **5** (38%) beobachtet; bestrahlt man im n, π^* -Absorptionsbereich ($\lambda \geq 280$ nm), so treten neben der Bildung von Polymeren die Photoprozesse **4** \rightarrow **5**, **4** \rightarrow **6** und **7** sowie **6** \rightarrow **8** auf (gesamthafter Anteil: 26%).

Wurde bei der Photolyse des α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxyketons **1** die Spaltung der $(C_{(\gamma)}-O)$ -Bindung des Oxirans ausgelöst und unter [1,2]-Verschiebung des $C_{(\delta)}$ -Wasserstoffatoms das 1,5-Diketon **2** erhalten, so konnte bei der Bestrahlung des isomeren γ, δ -ungesättigten α, β -Epoxyketons **4** zwar eine entsprechende Spaltung des Oxirans (Spaltung der $(C_{(\omega)}-O)$ -Bindung), aber nicht die Bildung des zu **2** analogen Produktes einer [1,2]-H-Verschiebung der Struktur **a** nachgewiesen werden. Die Isolierung der Ketone **6** und **7** zeigt, dass im Falle von **4** der Epoxidspaltung **4** \rightarrow **b** wahrscheinlich eine [1,2]-Vinylwanderung **b** \rightarrow **c** folgt. Der nicht erfasste, interme-

diäre β,γ -ungesättigte Aldehyd **c** decarboxyliert unter den Bestrahlungsbedingungen zu den Ketonen **6** und **7**²⁾).

Schema 4



$\lambda \geq 280 \text{ nm}$

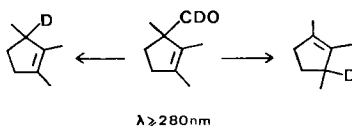
* = \odot bzw. \odot oder \bullet

Die Isomerisierung **4** \rightarrow **b** \rightarrow **c** stellt einen für α,β -Epoxyketone noch nicht beschriebenen Photoprozess dar [9]. Es sei dahingestellt, ob bei der Oxiranspaltung **4** \rightarrow **b** ein Diradikal oder eine ionische Zwischenstufe ausgebildet wird und ob die postulierte [1,2]-Vinylverschiebung einen radikalischen oder ionischen Verlauf nimmt. Im Gegensatz zu radikalischen [10] sind ionische [1,2]-Vinylverschiebungen [11] wohlbekannt. Die Bestrahlung von **4** erfolgte jedoch in Pentan, einem Lösungsmittel, das wenig zur Stabilisierung ionischer Zwischenstufen beitragen kann.

Die bei der π,π^* -Anregung von **4** unter Ringverengung zum bicyclischen Ketoaldehyd **5** auftretende Photoisomerisierung stellt ebenfalls einen für α,β -Epoxyketone bisher unbekanntem Prozess dar [9]. Im Hinblick auf die Konjugation des Oxirans mit der Doppelbindung ist formal eine Analogie zum ϵ,ζ -ungesättigten γ,δ -Epoxyenon **16** gegeben, dessen Photochemie kürzlich untersucht wurde [3]. In Anlehnung an die dort beobachtete, aus einem Bruch der (C-C)-Bindung des Oxirans resultierende Isomerisierung **16** \rightarrow **17** kann man für das γ,δ -ungesättigte α,β -Epoxyketon **4** im Prozess **4** \rightarrow **5** als primäre Photoreaktion die Spaltung der (C_{(α)-C_(β))-Bindung}

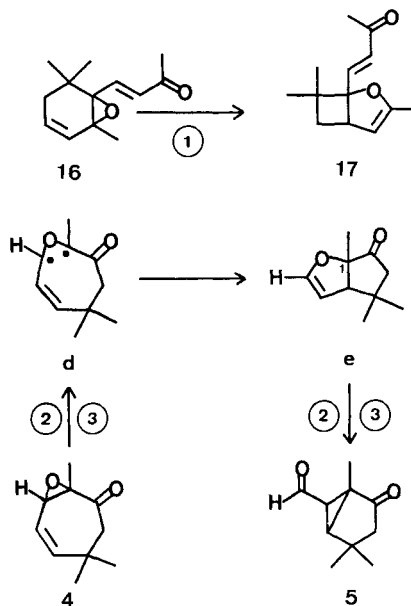
²⁾ Photodecarbonylierungen des Typus **c** \rightarrow **6** und **7** wurden in unserem Laboratorium an Steroidmodellen [7] und insbesondere am Laurolenal [8] untersucht: es liess sich zeigen, dass sich (\pm)-Laurolenal-d₁ unter intramolekularer Übertragung des Formyldeuteriums an das C(α)- bzw. C(γ)-Atom decarboxyliert:

Schema 5



$\lambda \geq 280 \text{ nm}$

Schema 6



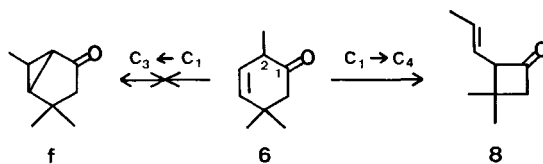
① $\lambda \geq 327 \text{ nm}$

② $\lambda = 254 \text{ nm}$ ③ $\lambda \geq 280 \text{ nm}$

(4 \rightarrow d) annehmen; die Zwischenstufe d würde sich dann unter Ringverengung zum Fünfringäther e stabilisieren. Unter den gewählten Photolysebedingungen erfährt der nicht gefasste Äther e die für Dihydrofurane charakteristische Photoumwandlung [12] [13] zur isomeren Cyclopropyl-carbonylverbindung 5, eine Reaktion, die bei der Anregung von e vermutlich durch die Spaltung der (C(1)-O)-Bindung ausgelöst wird. Da 5 als binäres Gemisch vorliegt, läuft der Schritt e \rightarrow 5 wahrscheinlich nicht stereospezifisch ab (vgl. dazu [12] und [13]).

Wie in 2.5. gezeigt wurde, stellt das Cyclobutanon 8 ein photochemisches Folgeprodukt des homokonjugierten Ketons 6 dar: bei der Bestrahlung von 6 wird eine für β,γ -ungesättigte Ketone typische [1,3]-Acylwanderung [14] eingeleitet, die in einem Schritt zum Vierringketon 8 führt; die theoretisch mögliche Rückreaktion 8 \rightarrow 6 wurde dagegen nicht beobachtet. Die ebenfalls zu erwartende, in Konkurrenz

Schema 7



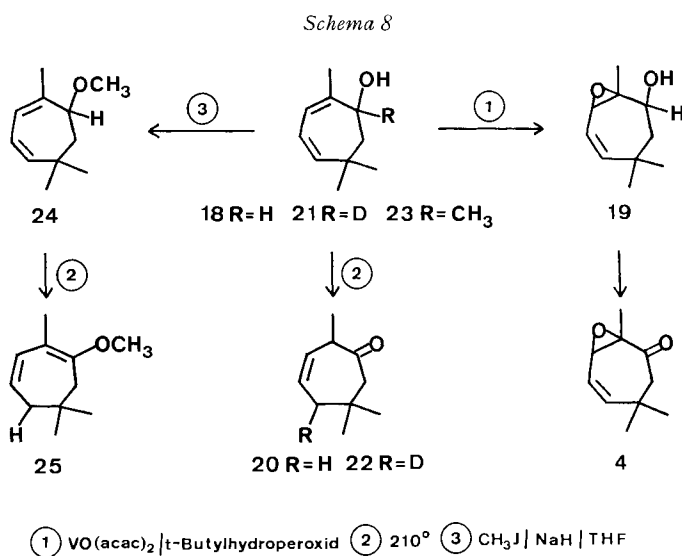
$\lambda \geq 280 \text{ nm}$

zu **6** → **8** verlaufende [1,2]-Acylwanderung (Oxa-di- π -methan-Umlagerung [14]) **6** → **f** konnte nicht nachgewiesen werden.

Die z. T. überraschenden Ergebnisse der Bestrahlung des α,β -Epoxy-eucarvons (**4**) lassen es von Interesse erscheinen, an anderen Modellen das bisher unbekannte photochemische Verhalten γ,δ -ungesättigter α,β -Epoxyketone mit dem Ziel zu untersuchen, den Einfluss struktureller Veränderungen sowie der konformativen Beweglichkeit des chromophoren Systems auf die Photochemie dieser Verbindungsklasse zu überprüfen.

5. Anhang. – Die präparativ wenig befriedigende Herstellung von **4** [15] (s. exper. Teil) legte es nahe, als Ausweg die Reaktionsfolge **18** → **19** → **4** (siehe *Schema 8*) zu wählen. Während die Epoxidierung **18** → **19** mit VO(acac)₂/t-Butylhydroperoxid [5] mit 60proz. Ausbeute verlief, konnten bis jetzt für die Oxydation des Epoxy-alkohols **19** zu **4** keine präparativ befriedigenden Bedingungen gefunden werden.

Das als Edukt dieser Reaktionsfolge dienende Eucarvol (**18**) ist nach *Campbell et al.* [16] leicht zugänglich. In ihrer Vorschrift verweisen die Autoren darauf, dass sich dieses Dienol säurekatalytisch zum Dihydro-eucarvon (**20**) isomerisiert. Bei der Herstellung von Eucarvol (**18**) zeigte sich, dass es auch unter *neutralen* Bedingungen

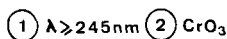
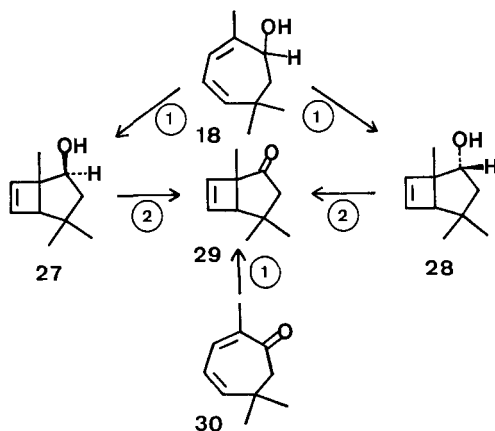


thermisch nahezu quantitativ in **20** übergeführt werden kann (siehe exper. Teil). Den Nachweis, dass diese Isomerisierung über eine sigmatrope [1,5]-H-Verschiebung verläuft, erbrachte die thermische Umwandlung des deuterierten Eucarvols **21** zum am C(5) monodeuterierten Dihydro-eucarvon (**22**). Erhitzte man hingegen unter den gleichen Bedingungen den tertiären Alkohol **23** [17], so trat keine Isomerisierung auf; **23** konnte unverändert zurückgewonnen werden. Der Äther **24** jedoch zeigte wie **18** und **21** thermische [1,5]-H-Verschiebung unter Isomerisierung zum Enoläther **25**.

Neben dem thermischen wurde auch das photochemische Verhalten von Eucarvol (**18**) überprüft (siehe *Schema 9*). Die Bestrahlung einer 0,95proz. Pentanlösung von **18**

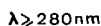
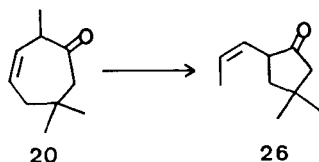
hinter Quarz mit dem vollen Licht eines Hg-Mitteldruckbrenners lieferte bei einem Eduktumsatz von 92% die bicyclischen Alkohole **27** (26%) und **28** (41%) (bzgl. der Zuordnung der Konfiguration am C(1) (siehe exper. Teil). Der Strukturbeweis für beide Epimere konnte wie folgt erbracht werden: oxydierte man **27** und **28** mit $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ in Aceton, so fiel bei beiden Verbindungen das bekannte Photocyclisierungsprodukt **29** [18] des Eucarvons (**30**) an.

Schema 9



Schliesslich wurde gefunden, dass das β, γ -ungesättigte Siebenringketon **20** analog zum β, γ -ungesättigten Sechsringketon **6** (siehe 2.5.) bei der Bestrahlung ($\lambda \geq 280 \text{ nm}$) eine [1,3]-Acylwanderung und Ringverengung zum Photoisomer **26** (82%) zeigt. Wie bei **6** konnte auch hier weder die Rückreaktion (**26** \rightarrow **20**) noch die [1,2]-Acylwanderung beobachtet werden.

Schema 10



Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie der Ciba-Geigy AG, Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [19]. Bei den Bestrahlungen kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: Lampe A: Hg-Niederdruckbrenner NK 6/20 der Quarzlampen GmbH, Hanau; Lampe B: 250 W Hg-Mitteldruckbrenner der Philips AG, Eindhoven; Lampe C: 125 W Hg-Mitteldruckbrenner der Meda-Licht AG, Basel. Für die Photolysen unter O_2 -Abschluss wurden die Lösungen nach 3fachem Gefrier-Tau-Zyklus bei 10^{-5} Torr abgeschmolzen.

1. Photolysen. – 1.1.1. *Bestrahlung von 4 in n-Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* In einer Umlaufapparatur mit zentral angeordnetem Lampenschacht aus Quarz wurden unter Argon 3,552 g (21,4 mmol) α,β -Epoxy-eucarvon (**4**) in 570 ml *n*-Pentan mit der Lampe A bestrahlt. Den Verlauf der Photolyse verfolgte man gas-chromatographisch (11% QF-1, 180°). Nach 71,5 Std. (bei einem Eduktumsatz von 88%) wurde die gelbe Photolyselösung über eine *Vigreux*-Kolonne eingengt. Das Rohprodukt wurde bei 90°/0,03 Torr von Polymeren abdestilliert und das Destillat an Kieselgel mit Aceton/Hexan 1:3 chromatographiert. Man erhielt neben 0,866 g einer komplexen Mischfraktion aus Photoprodukten und Edukt 1,20 g **5** (38%; Sdp. 70°/0,03 Torr).

1.1.2. *Versuche zur Sauerstoffabhängigkeit der Photolyse von 4 mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* 10 ml einer 0,017 M *n*-Pentanlösung von **4** wurden unter O₂ in Quarz parallel zu 4 ml einer 0,017 M entgasterten Pentanlösung von **4** mit der Lampe A bestrahlt. Nach 2 Std. liess sich bei beiden Proben gas-chromatographisch (5% SE-30, 160°) ein Eduktumsatz von 76% nachweisen. Die Bildung von **5** betrug 23%.

6-Formyl-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (5). MS. (*m/e*): 166 (26, M⁺, C₁₀H₁₄O₂), 151 (15), 138 (23), 137 (52), 124 (13), 123 (55), 110 (29), 109 (50), 98 (38), 95 (29), 83 (14), 82 (97), 81 (38), 79 (21), 77 (19), 69 (100), 67 (49), 56 (12), 55 (31), 54 (22), 53 (36), 51 (12), 43 (23), 41 (96). – IR.: 3020 *w* (S), 2970 *m*, 2940 *w*, 2880 *w*, 2840 *w*, 2742 *w*, 1745 *s*, 1720 *s*, 1470 *w*, 1455 *w*, 1428 *w*, 1400 *w*, 1390 *w*, 1375 *m*, 1292 *m*, 1240 *w*, 1200 *w*, 1175 *w*, 1138 *m*, 1095 *m*, 1080 *w*, 1055 *w*, 1040 *m*, 1010 *w*, 980 *w*, 948 *w*, 900 *w*, 875 *m*. – ¹H-NMR.: 1,18, 1,19, 1,26, 1,32, 1,35 (5 s, 2 CH₃–C(4) und CH₃–C(1)); 1,90 (*AB*-System, $\nu_A = 1,76$ und $\nu_B = 2,16$, $J = 18$, 2 H–C(3)); 2,1–2,4 (stark strukturiertes *m*, H–C(5) und H–C(6)); 9,45 (*d*, $J = 4$, O=CH–C(6)) sowie 9,55 (*d* × *d*, $J_1 = 4$, $J_2 = 2$, O=CH–C(6)). – UV.: Endabsorption bis 250, 293 (71).

C₁₀H₁₄O₂ (166) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,29 H 8,61%

1.1.3. *Bestrahlung von 4 in Aceton mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* 22 mg (0,133 mmol) **4** wurden in 10 ml Aceton hinter Quarz bestrahlt (Lampe A). Nach 19,5 Std. betrug die Eduktabnahme 95%; Photoprodukte konnten keine erfasst werden (11% QF-1, 160°).

1.1.4. *Bestrahlung von 4 in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm.* In einer Umlaufapparatur mit zentral angeordnetem Lampenschacht aus Pyrex wurden unter Argon 4,004 g (24,1 mmol) α,β -Epoxy-eucarvon (**4**) in 570 ml *n*-Pentan bestrahlt (Lampe B) und der Photolyseverlauf gas-chromatographisch (11% QF-1, 170°) verfolgt. Nach 17,5 Std. (bei einem Eduktumsatz von 70%) wurde die Photolyselösung über eine *Vigreux*-Kolonne eingengt. Das Rohprodukt wurde bei 70°/1,5 Torr destilliert; die im Destillat angereicherten Photoprodukte **5**, **6** und **7** wurden gas-chromatographisch (11% QF-1, 130°) abgetrennt. Die Produktanteile (GC.-Analyse) betragen: **5** (7%), **6** (12%), **7** (2%) und **8** (5%).

2,5,5-Trimethyl-cyclohex-3-en-1-on (6). MS. (*m/e*): 138 (14, M⁺, C₉H₁₄O), 96 (100), 95 (17), 81 (84), 79 (11), 67 (15), 55 (12), 53 (12), 51 (21). – IR.: 3020 *m*, 2960 *s*, 2935 *m*, 2905 *w*, 2870 *m*, 1720 *s*, 1470 *w*, 1460 *m*, 1425 *w*, 1398 *w*, 1382 *m*, 1368 *m*, 1310 *w*, 1296 *w*, 1270 *w*, 1225 *w*, 1193 *w*, 1170 *w*, 1150 *w*, 1128 *w*, 1090 *w*, 940 *w* (S), 936 *w*. – ¹H-NMR.: 1,04, 1,12 (2 s, 2 CH₃–C(5)); 1,12 (*d*, $J = 7$, CH₃–C(2)); 2,31 (*AB*-System, $\nu_A = 2,23$ und $\nu_B = 2,38$, $J = 13$, 2 H–C(6)); 2,5–2,9 (quartettartiges *m*, $J = 7$, H–C(2)); 5,53 (*AB*-System mit Feinaufspaltung, $\nu_A = 5,48$ und $\nu_B = 5,62$, $J = 10$, H–C(3) und H–C(4)); die Einstrahlung bei 2,68 führt das *d* bei 1,12 in ein *s* über und löscht die Feinaufspaltung im *AB*-System bei 5,53. – ¹³C-NMR.: 16,52 (*q*, H₃C–C(2)); 29,58 (2 *q* (überlagert), 2 H₃C–C(5)); 38,16 (*s*, C(5)); 42,64 (*d*, C(2)); 52,36 (*t*, C(6)); 127,92, 136,91 (2 *d*, C(3) und C(4)); 211,85 (*s*, C(1)). – UV.: 255 (102), Endabsorption bis 400: 300 (31), 350 (12).

C₉H₁₄O (138) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,08 H 10,17%

2,5,5-Trimethyl-cyclohex-2-en-1-on (7). MS. (*m/e*): 138 (24, M⁺, C₉H₁₄O), 123 (4), 110 (2), 95 (12), 82 (100), 54 (26), 41 (11). – IR.: 3025 *w*, 2965 *s*, 2930 *m*, 2915 *m*, 2895 *m*, 2875 *m*, 2830 *w*, 1680 *s*, 1468 *w*, 1455 *m*, 1433 *w*, 1416 *w*, 1391 *m*, 1371 *m*, 1365 *m*, 1345 *w*, 1285 *w*, 1263 *w*, 1239 *w*, 1183 *w*, 1149 *w*, 1099 *m*, 1065 *m*, 963 *w*, 921 *m*. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,02 (*s*, 2 CH₃–C(5)); 1,70–1,84 (*m*, $w_{1/2} = 3$, CH₃–C(2)); 2,14–2,32 (*m*, 2 H–C(4)); 2,26 (*s*, 2 H–C(6)); 6,38–6,56 (*m*, H–C(3)). – ¹³C-NMR.: 15,46 (*q*, H₃C–C(2)); 28,27 (2 *q*, 2 H₃C–C(5)); 34,18 (*s*, C(5)); 40,14, 51,83 (2 *t*, C(4) und C(6)); 134,55 (*s*, C(2)); 143,02 (*d*, C(3)); 199,56 (*s*, C(1)). – UV.: 232 (4924), 335 (29).

C₉H₁₄O (138) Ber. 78,21 H 10,21% Gef. 78,10 H 10,24%

3,3-Dimethyl-2-(E-prop-1-enyl)-cyclobutanon (**8**). MS. (*m/e*): 96 (100, M^+ – 42), 95 (11), 82 (69), 81 (94), 79 (12), 67 (14), 55 (14), 54 (25), 53 (17), 41 (23). – IR.: 3030 *w*, 2960 *s*, 2920 *m*, 2890 *m*, 2870 *m*, 1780 *s*, 1465 *w*, 1451 *w*, 1388 *w*, 1374 *m*, 1250 *w*, 1192 *w*, 1076 *w*, 1030 *w*, 968 *m*. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,13, 1,42 (2 *s*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(3)$); 1,74 (*d* mit Feinaufspaltung, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$); 2,64 (*AB*-System, $\nu_A = 2,48$ und $\nu_B = 2,80$, $J = 16$, 2 $\text{H-C}(4)$), dublettiert durch Kopplung mit $\text{H-C}(2)$, $J = 2$); 3,42 (br. *d*, $J = 7$, $\text{H-C}(2)$); 5,44 (*AB*-System, $\nu_A = 5,27$ und $\nu_B = 5,60$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ und $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$); Signal bei ν_A dublettiert durch Kopplung mit $\text{H-C}(2)$, $J = 7$, sowie Feinaufspaltung durch weitreichende Kopplung mit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 1$; Signal bei ν_B dublettiert durch Kopplung mit $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$, $J = 6$). – $^{13}\text{C-NMR.}$: 18,14 (*q*, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$); 23,62, 29,29 (2 *q*, 2 CH_3 an $\text{C}(3)$); 30,90 (*s*, $\text{C}(3)$); 57,41 (*t*, $\text{C}(4)$); 70,86 (*d*, $\text{C}(2)$); 122,27, 130,45 (2 *d*, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ und $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$); 207,73 (*s* $\text{C}(1)$). – UV.: 295 (78), Endabsorption bis 390: 340 (18), 355 (15), 380 (11).

1.1.5. *Versuche zur Sauerstoffabhängigkeit der Photolyse von 4 mit Licht von $\lambda \geq 245$ nm.* Man bestrahlte 10 ml einer 0,017 *M* *n*-Pentanlösung von **4** unter O_2 hinter Quarz parallel zu einer 0,017 *M* entgasten *n*-Pentanlösung von **4** (Lampe B). Nach 45 Min. zeigte sich für beide Proben bei einem Eduktumsatz von 85% das gleiche Produktbild wie bei 1.1.4.

1.1.6. *Versuch zur Photosensibilisierung von 4 in Benzol mit Licht von $\lambda \geq 245$ nm.* Bei der Photolyse (Lampe C) von 28,0 mg (0,169 mmol) **4** in 10 ml *n*-Pentan hinter Quarz unter Zusatz von 20 Tropfen Benzol zeigte sich nach 4 Std. bei einem Eduktumsatz von 80% das gleiche Produktbild wie bei 1.1.4.

1.1.7. *Bestrahlung von 4 in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 327$ nm.* Bei der Photolyse (Lampe B) von 22,0 mg (0,133 mmol) **4** in 10 ml *n*-Pentan hinter Aceton zeigte sich nach 45 Std. bei einem Eduktumsatz von 70% das nahezu gleiche Produktbild wie bei 1.1.4., ausser dass **8** nicht aufgefunden wurde.

1.2.1. *Bestrahlung von 6 in Aceton mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* 5 ml einer entgasten 0,0089 *M* Lösung von **6** in Aceton wurden hinter Quarz (Lampe A) bestrahlt. Nach 24 Std. zeigte sich für **6** ein Umsatz von 75%; es konnten keine Photoprodukte nachgewiesen werden.

1.2.2. *Bestrahlung von 6 in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm.* 20,7 mg (0,15 mmol) **6** wurden in 10 ml *n*-Pentan unter Argon hinter Pyrex (Lampe C) bestrahlt und der Photolyseverlauf gas-chromatographisch verfolgt (11% QF-1, 140°). Nach 4,5 Std. wurde ein Eduktumsatz von 63% festgestellt; Ausbeute an **8**: 32%.

1.3.1. *Bestrahlung von 20 in Aceton mit Licht von $\lambda \geq 254$ nm.* 22,3 mg (0,14 mmol) **20** wurden in 10 ml Aceton mit der Lampe A bestrahlt. Der Umsatz von **20** betrug nach 15 Std. 80%; Photoprodukte konnten keine nachgewiesen werden.

1.3.2. *Bestrahlung von 20 in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm.* 365 mg (2,40 mmol) **20** wurden in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen und unter Argon hinter Pyrex (Lampe B) bestrahlt. Den Photolyseverlauf verfolgte man gas-chromatographisch (11% QF-1, 160°). Nach 6 Std. (Umsatz 84%) wurde die Reaktionslösung eingengt, und aus dem Rohprodukt **26** gas-chromatographisch (11% QF-1, 170°) von **20** abgetrennt. Produktanteil (GC.-Analyse) von **26**: 82%.

4,4-Dimethyl-2-(Z-prop-1-enyl)-cyclopentanon (**26**). MS. (*m/e*): 152 (60, M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$), 137 (13), 110 (19), 109 (43), 96 (47), 95 (100), 83 (22), 81 (23), 68 (67), 67 (48), 56 (14), 55 (22), 53 (17), 43 (11), 41 (34). – IR.: 3030 *w*, 2960 *s*, 2930 *s* (S), 2875 *s*, 1747 *s*, 1467 *m*, 1455 *m*, 1410 *m*, 1390 *w*, 1382 *w*, 1374 *s*, 1310 *w*, 1290 *w*, 1248 *w*, 1208 *w*, 1187 *w*, 1135 *m* (br.), 975 *s*, 965 *s*, 900 *w*, 882 *w*. – $^1\text{H-NMR.}$: 1,12, 1,21 (2 *s*, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(4)$); 1,58–1,82 (*m*, 2 $\text{H-C}(3)$), überlagert durch dublettartiges *m* bei 1,72, $J = 4,5$, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$); 2,02 (Signal mit *AB*-Charakter, $\nu_A = 1,96$ und $\nu_B = 2,06$, 2 $\text{H-C}(5)$); 2,70–3,10 (*m*, $\text{H-C}(2)$); 5,30–5,50 (stark strukturiertes *m*, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ und $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$); strahlt man bei 5,4 ein, so geht das Signal bei 1,72 in ein *s* über; die Einstrahlung bei 2,89 vereinfacht die *m* bei 1,58–1,82 und 5,30–5,50; durch Einstrahlung bei 1,72 wird das *m* bei 5,30–5,50 in ein dublettartiges Signal übergeführt. – UV.: 286 (72), Endabsorption bis 340.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,78 H 10,71%

1.4. *Bestrahlung von 18 in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 245$ nm.* 3,8 g (25 mmol) **18** wurden in 400 ml *n*-Pentan unter Argon hinter Quarz (Lampe B) bis zu einem Eduktumsatz von 92% bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert und das Rohprodukt (3,69 g) an Kieselgel in *n*-Pentan/Äther 1:1 chromatographiert. Es wurden 0,99 g (26%) **27** und 15,6 g (41%) **28** erhalten.

1β,4,4-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2β-ol (27), Sdp. 64°/0,15 Torr. – MS. (*m/e*): 152 (2, M^+ , $C_{10}H_{16}O$), 137 (28), 134 (5), 123 (10), 119 (35), 109 (100), 96 (31), 95 (35), 94 (15), 93 (30), 91 (28), 82 (14), 81 (24), 79 (21), 77 (20), 69 (17), 67 (32), 59 (15), 55 (27), 53 (18), 43 (47), 41 (50). – IR.: 3630 *m*, 3490 *w*, 3130 *w*, 3044 *m*, 3035 *m*, 2955 *s*, 2925 *s*, 2910 *s* (S), 2895 *s* (S), 2870 *s*, 1648 *w*, 1470 *s*, 1455 *s*, 1432 *m*, 1386 *m*, 1368 *s*, 1300 *w*, 1285 *w*, 1248 *w*, 1220 *w*, 1195 *m*, 1175 *w*, 1142 *s*, 1115 *w*, 1095 *w*, 1068 *w*, 1028 *s*, 1011 *m*, 985 *m*, 935 *w*, 925 *w*, 908 *w*, 888 *w* (S), 880 *m*, 855 *w*, 722 *w*. – 1H -NMR.: 0,96, 1,16 (2*s*, 2 CH_3 –C(4)); 1,34 (*s*, $\beta(CH_3)$ –C(1)); 1,87 (*AB*-System, $\nu_A = 1,55$, $J_1 = 13$, $\alpha(H)$ –C(3) und $\nu_B = 2,18$, $J_2 = 5$, $\beta(H)$ –C(3)); 1,87 (br. *s*, $\beta(OH)$ –C(2)); 2,43 (*s*, H–C(5)); 3,88 (*d*, $J = 5$, $\alpha(H)$ –C(2)); 5,02 (singlettartiges *m*, $w_{1/2} = 2$, H–C(6) und H–C(7)); strahlt man bei 3,88 ein, so wird im *B*-Teil des *AB*-Systems die Kopplung $J_2 = 5$ gelöscht. – UV.: oberhalb 220 leer.

$C_{10}H_{16}O$ (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,61 H 10,70%

1β,4,4-Trimethyl-bicyclo[3.2.0]hept-6-en-2α-ol (28), Smp. 67–68° (aus der Sublimation bei 50°/0,02 Torr). – MS. (*m/e*): 152 (2, M^+ , $C_{10}H_{16}O$), 137 (24), 134 (7), 123 (10), 119 (46), 110 (12), 109 (100), 108 (12), 107 (19), 96 (25), 95 (42), 94 (43), 93 (38), 91 (43), 85 (20), 82 (12), 81 (27), 79 (32), 78 (28), 77 (29), 69 (19), 67 (43), 65 (16), 59 (36), 55 (31), 53 (21), 51 (12), 45 (14), 43 (60), 41 (62). – IR.: 3620 *w*, 3595 *w*, 3470 *w*, 3120 *w*, 3035 *m*, 2950 *s*, 2915 *s*, 2900 *s* (S), 2860 *s*, 1462 *m*, 1452 *m*, 1450 *m* (S), 1392 *m*, 1382 *w*, 1370 *m*, 1363 *s*, 1291 *w*, 1256 *w*, 1198 *w*, 1170 *w*, 1075 *m*, 1066 *s* (S), 1052 *s*, 1028 *m*, 1000 *m*, 990 *w* (S), 960 *w*, 918 *w*, 882 *m*, 846 *w*. – 1H -NMR.: 0,94 (*s*, 2 CH_3 –C(4)); 1,34 (*s*, $\beta(CH_3)$ –C(1)); 1,38 (*s*, $\alpha(OH)$ –C(2)); 1,70 (zum *d* entartetes *AB*-System, $J = 9$, 2 H–C(3)); 2,24 (*s*, H–C(1)); 3,78 (*t*, $\beta(H)$ –C(2)); 6,12 (*AB*-System, $\nu_A = 6,08$ und $\nu_B = 6,13$, $J = 3$, H–C(6) und H–C(7)). – 1H -NMR. (Pyridin- d_5): 0,94 (*s*, 2 CH_3 –C(4)); 1,50 (*s*, CH_3 –C(1)); 1,98 (*AB*-System, $\nu_A = 1,85$, $J_1 = 10$, $J_2 = 7$, $J_3 = 1$, $\beta(H)$ –C(3) und $\nu_B = 1,10$, $J_1 = 10$, $\alpha(H)$ –C(3)); 1,31 (*s*, H–C(5)); 4,18 (*d* \times *d*, $J_1 = 10$, $J_2 = 7$, $\beta(H)$ –C(2)); 4,92 (br. *s*, $\alpha(OH)$ –C(2)); 6,36 (*AB*-System, $\nu_A = 6,25$, $J_1 = 3$, $J_2 = 1$, H–C(6) und $\nu_B = 6,47$, $J_1 = 3$, H–C(7)). – UV.: leer oberhalb 220. $C_{10}H_{16}O$ (152,23) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,73 H 10,51%

2. Strukturaufklärung der Photoprodukte. – 2.1.1. *Oxydation von 5.* 595 mg (3,58 mmol) **5** wurden 6 Tage unter O_2 bei RT. gerührt. Das ölige Reaktionsgut wurde in Äther aufgenommen und mit ges. Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde angesäuert, mit Äther extrahiert und aufgearbeitet. Aus der Umkristallisation des Rohproduktes in Äther/Pentan erhielt man 273 mg Säure **9** (Smp. 115–125°) und als Mutterlauge 222 mg eines Öls, das der 1H -NMR.-Analyse zufolge ein Diastereomerenmisch aus 2 Teilen **10** und 1 Teil **9** darstellt.

1β(α),4,4-Trimethyl-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan-6β(α)-carbonsäure (9). MS. (*m/e*): 182 (27, M^+ , $C_{10}H_{14}O_3$), 167 (4), 164 (7), 149 (12), 139 (24), 137 (81), 136 (11), 126 (12), 125 (34), 123 (11), 121 (11), 114 (16), 113 (100), 112 (13), 111 (15), 109 (76), 108 (12), 98 (54), 97 (13), 95 (23), 93 (32), 91 (15), 85 (34), 81 (15), 79 (26), 77 (24), 70 (57), 69 (33), 67 (30), 55 (31), 53 (32), 51 (15), 43 (32), 41 (62). – IR. (KBr): 3600–2550 *w* (br.), 3005 *m*, 2960 *s*, 2930 *s* (S), 2870 *m*, 1740 *s*, 1680 *s*, 1465 *s*, 1450 *s*, 1425 *m*, 1385 *w*, 1370 *m*, 1345 *w*, 1295 *s*, 1260 *s*, 1240 *m*, 1230 *m*, 1208 *w*, 1175 *w*, 1120 *w*, 1080 *w*, 1040 *m*, 945 *w* (br.), 900 *w*, 870 *m*, 830 *m*. – 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,16, 1,20 (2*s*, 2 CH_3 –C(4)); 1,42 (*s*, CH_3 –C(1)); 1,95 (*AB*-System, $\nu_A = 1,85$ und $\nu_B = 2,05$, $J = 18$, 2 H–C(3)); 2,19 (*AB*-System, $\nu_A = 2,06$ und $\nu_B = 2,32$, $J = 4$, H–C(5) und H–C(6)); 10,2–10,6 (br. *s*, $HOOC$ –C(6)).

$C_{10}H_{14}O_3$ (182) Ber. C 65,91 H 7,74% Gef. C 65,66 H 7,78%

1β(α),4,4-Trimethyl-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan-6α(β)-carbonsäure (10). **10** konnte nicht von **9** abgetrennt werden. – Unter Nichtbeachtung der Signale der Säure **9** sind im 1H -NMR.-Spektrum folgende Signale der Säure **10** zuzuordnen: 1H -NMR. ($CDCl_3$): 1,22 (*s*, 2 CH_3 –C(4)); 1,36 (*s*, CH_3 –C(1)); 2,12 (*AB*-System, $\nu_A = 2,06$ und $\nu_B = 2,18$, $J = 9$, H–C(5) und H–C(6)); 2,42 (*AB*-System, $\nu_A = 2,24$ und $\nu_B = 2,60$, $J = 18$, 2 H–C(3)); 9,70–10,10 (br. *s*, $HOOC$ –C(6)).

2.1.2. *Veresterung des Säuregemisches 9 und 10.* 425 mg (2,34 mmol) des bei der Oxydation von **5** erhaltenen Diastereomerenmisch aus **9** und **10** wurden in 20 ml Äther aufgenommen und im Überschuss mit einer ätherischen Lösung von CH_2N_2 versetzt. Man engte ein und destillierte das Rohprodukt bei 70°/0,03 Torr. Es fielen 426 mg (93%) eines 2:1 Diastereomerenmisch aus **11** und **12** an, das gas-chromatographisch aufgetrennt wurde (11% QF-1, 170°).

1β(α),4,4-Trimethyl-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan-6β(α)-carbonsäure-methylester (11). MS. (*m/e*): 196 (16, M^+ , $C_{11}H_{16}O_3$), 181 (4), 165 (11), 139 (11), 137 (56), 127 (100), 112 (23), 109 (42), 99 (25),

97 (12), 95 (13), 93 (25), 79 (16), 77 (14), 69 (12), 67 (19), 59 (18), 55 (15), 53 (25), 43 (15), 41 (33). – IR.: 3030 *w* (S), 3000 *w* (S), 2960 *m*, 2935 *w*, 2870 *w*, 1735 *s*, 1466 *w*, 1440 *m*, 1423 *w*, 1408 *w*, 1388 *w*, 1372 *m*, 1354 *m*, 1296 *m*, 1252 *m*, 1205 *s*, 1196 *m*, 1180 *s*, 1170 *s* (S), 1114 *w*, 1082 *w*, 1042 *w*, 1008 *w*, 989 *w*, 894 *w*, 870 *w*. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,13, 1,16 (2 *s*, 2 CH₃–C(4)); 1,32 (*s*, CH₃–C(1)); 1,90 (*AB*-System, $\nu_A = 1,79$ und $\nu_B = 2,01$, $J = 18$, 2 H–C(3)); 2,14 (*AB*-System, $\nu_A = 2,03$ und $\nu_B = 2,26$, $J = 4$, H–C(5) und H–C(6)); 3,70 (*s*, H₃COOC–C(6)).

C₁₁H₁₆O₃ (196) Ber. C 67,32 H 8,22% Gef. C 67,40 H 8,30%

1 β ,4,4-Trimethyl-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan-6 α (β)-carbonsäure-methylester (**12**). MS. (*m/e*): 196 (46, *M*⁺, C₁₁H₁₆O₃), 181 (13), 165 (17), 139 (13), 137 (57), 136 (13), 127 (100), 112 (26), 109 (35), 99 (19), 97 (14), 95 (13), 93 (14), 79 (11), 77 (11), 67 (14), 59 (11), 55 (11), 53 (15), 43 (16), 41 (18). – IR.: 3030 *w* (S), 3000 *w* (S), 2960 *m*, 2935 *m*, 2910 *m*, 2875 *m*, 1745 *s*, 1730 *s*, 1447 *m*, 1418 *w*, 1390 *w*, 1371 *m*, 1348 *w*, 1298 *m*, 1280 *w*, 1210 *m*, 1197 *s*, 1188 *s*, 1170 *s*, 1120 *w*, 1090 *m*, 1070 *w*, 1020 *w*, 1000 *w*, 975 *w*, 958 *w*, 893 *w*, 864 *w*. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,11, 1,18 (2 *s*, 2 CH₃–C(4)); 1,32 (*s*, CH₃–C(1)); 2,03 (*AB*-System, $\nu_A = 1,96$ und $\nu_B = 2,09$, $J = 9$, H–C(5) und H–C(6)); 2,22 (*AB*-System, $\nu_A = 1,94$ und $\nu_B = 2,50$, $J = 19$, 2 H–C(3)); 3,68 (*s*, H₃COOC–C(6)).

C₁₁H₁₆O₃ (196) Ber. C 67,32 H 8,22% Gef. C 67,40 H 8,15%

2.1.3. Reduktive Spaltung des Cyclopropanringes in **11** und **12** [20]. 421 mg (2,15 mmol) des aus der Veresterung von **9** und **10** erhaltenen Diastereomerengemisches **11** und **12** in 5 ml abs. Äther wurden unter starkem Rühren zu einer Lösung von 667 mg (69,1 mg-Atom) Li in 150 ml abs. flüssigen Ammoniak gegeben, 2 Std. gerührt, die blaue Lösung dann mit festem NH₄Cl bis zur Entfärbung versetzt und 50 ml Äther zugegeben. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks wurden 10 ml ges. wässrige NH₄Cl-Lösung zugefügt, die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase angesäuert und mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherphasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in 5 ml Aceton aufgenommen und nach Jones [21] mit CrO₃/H₂SO₄ oxydiert. Die Destillation des Rohproduktes (90°/0,01 Torr) lieferte 101 mg (24%) **14**.

(2,5,5-Trimethyl-3-oxo-cyclopent-1-yl)-essigsäure-methylester (**14**). MS. (*m/e*): 198 (26, *M*⁺, C₁₁H₁₈O₃), 183 (27), 167 (12), 126 (12), 125 (100), 115 (11), 114 (33), 113 (20), 97 (13), 83 (50), 82 (23), 81 (13), 74 (10), 72 (15), 69 (15), 67 (12), 59 (29), 56 (60), 55 (80), 54 (15), 53 (16), 43 (18), 42 (11), 41 (50). – IR.: 2960 *m*, 2930 *m*, 2895 *m*, 2875 *m*, 1745 *s*, 1467 *m*, 1460 *m*, 1440 *m*, 1411 *w*, 1391 *w*, 1380 *m* (S), 1373 *m*, 1338 *w*, 1304 *m*, 1267 *m*, 1227 *m*, 1190 *m*, 1167 *m*, 1084 *w*, 1020 *w*, 996 *w*, 890 *w*. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,94, 1,16 (*s*, 2 CH₃–C(5)); 1,05 (*d*, $J = 7$, CH₃–C(2)); 2,14 (singulettartiges Signal, 2 H–C(4)); 1,9–2,7 (stark strukturiertes *m*, H–C(2), H–C(1) und CH₂–COOCH₃) 3,68 (*s*, COOCH₃).

C₁₁H₁₈O₃ (198) Ber. C 66,64 H 9,15% Gef. C 66,58 H 9,09%

2.1.4. Decarbonylierung von **5** [22] [23]. Unter Argon wurden 193 mg (1,16 mmol) **5** in 20 ml Acetonitril unter Rückfluss gekocht. Im Laufe von 6 Std. wurden in kleinen Portionen 1,058 g (1,14 mmol) [(C₆H₅)₃P]₃RhCl zugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde gas-chromatographisch (11% QF-1, 195°) verfolgt; nach 8,5 Std. war das Edukt völlig umgesetzt. Das filtrierte Reaktionsgemisch wurde eingeeengt. Aus der Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Äther/Pentan 1:1 isolierte man 70 mg **15** (44%; Sdp. 90°/13 Torr).

1,4,4-Trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (**15**). MS. (*m/e*): 138 (17, *M*⁺, C₉H₁₄O), 123 (6), 110 (16), 96 (18), 95 (61), 83 (11), 82 (28), 81 (20), 69 (100), 67 (18), 55 (14), 54 (16), 53 (15), 41 (81). – IR.: 3075 *w*, 3020 *w* (S), 3010 *w*, 2960 *s*, 2935 *m*, 2875 *m*, 1730 *s*, 1467 *m*, 1465 *m* (S), 1450 *w*, 1423 *w*, 1390 *w*, 1372 *m*, 1325 *w* (S), 1315 *w*, 1278 *w*, 1243 *w*, 1180 *w*, 1130 *m*, 1096 *w*, 1055 *m*, 1028 *w*, 970 *w*, 953 *w*, 905 *w*, 885 *w*, 845 *m*. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 0,84–1,20 (stark strukturiertes *m*, 2 H–C(6)); 1,14 (*s*, 2 CH₃–C(4)); 1,27 (*s*, CH₃–C(1)); 1,69 (*d* × *d*, $J_1 = 8$, $J_2 = 4,5$, H–C(5)); 1,90 (*AB*-System, $\nu_A = 1,74$ und $\nu_B = 2,05$, $J = 18$, 2 H–C(3)). – UV.: 288 (28), Endabsorption bis 390: 310 (13), 330 (7), 350 (4).

C₉H₁₄O (138) Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 77,98 H 10,15%

2.1.5. NaBH₄-Reduktion von **5**. 116 mg (0,69 mmol) **5** wurden in 5 ml Methanol aufgenommen und unter Rühren mit einer Lösung von 122 mg (3,22 mmol) NaBH₄ in Methanol/Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 16 Std. bei RT. gerührt, dann mit ges. NH₄Cl-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Bei der Destillation des Rohproduktes erhielt man 75 mg **13** (65%; hochviskoses Öl, Sdp. 150°/0,03 Torr).

6-Hydroxymethyl-1,4,4-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol (**13**). MS. (m/e): 170 (2, M^+ , $C_{10}H_{18}O_2$) 152 (40), 139 (16), 137 (15), 123 (12), 121 (16), 111 (19), 110 (30), 109 (28), 97 (13), 96 (18), 95 (31), 91 (19), 83 (28), 82 (25), 81 (86), 79 (23), 77 (18), 71 (21), 69 (29), 68 (21), 67 (37), 65 (11), 57 (21), 55 (59), 53 (29), 43 (100), 41 (65). – IR.: 3625 m , 3350 s (br.), 3000 s , 2955 s , 2930 s (S), 2900 s (S), 2870 s , 1480 m (S), 1468 s , 1430 m (S), 1387 m , 1369 m , 1330 m (S), 1305 m , 1225 w , 1180 w , 1150 m , 1112 w , 1030 s (br.), 955 w , 940 w , 930 w , 909 w , 860 w . – 1H -NMR. (60 MHz): Überlagerungsspektrum eines diastereomeren Mehrkomponentengemisches; eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale konnte nicht getroffen werden.

$C_{10}H_{18}O_2$ (170) Ber. C 70,54 H 10,66% Gef. C 70,35 H 10,66%

2.1.6. *Überführung von 13 in 11 und 12*. Zur Vorlage von 71 mg (0,42 mmol) **13** in 5 ml Aceton wurde so lange eine Lösung von CrO_3/H_2SO_4 in Aceton [21] getropft, bis das zunächst grünblaue Reaktionsgut konstant eine rotbraune Färbung aufwies. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in 10 ml Äther aufgelöst, im Überschuss mit einer ätherischen Lösung von CH_2N_2 versetzt und eingengt. Die Destillation des Rohproduktes bei 70°/0,03 Torr ergab 59 mg (72%) Öl, das dem IR.-Spektrum zufolge ein Gemisch aus **11** und **12** darstellte.

2.2. *Isomerisierung von 6 zu 7*. 55 mg (0,39 mmol) **6** wurden in 5 ml feuchten Äther aufgenommen, 3 Tage bei RT. gerührt und aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes ergab 45 mg **7** (80%; Sdp. 110°/18 Torr).

2.3.1. *Überführung von 27 in 29*. Die Lösung von 204,6 mg (1,36 mmol) **27** in 10 ml Aceton wurde unter Rühren mit Jones' Reagens (CrO_3/H_2SO_4 /Aceton) [21] im Überschuss und nach 10 Min. mit 1 ml Propan-2-ol versetzt, mit festem $NaHCO_3$ neutralisiert und aufgearbeitet. Es fielen 167 mg (82%) eines Produktes an, das mit dem Keton **29** aus der Photolyse von Eucarvon (**30**) nach der Methode von Büchi & Burgess [18] identisch war.

2.3.2. *Überführung von 28 in 29*. Die Lösung von 198,8 mg (1,28 mmol) **28** in 10 ml Aceton wurde wie unter 2.3.1. mit Jones' Reagens [21] umgesetzt und aufgearbeitet: 154 mg (79%) **29** [18].

3. Synthetischer Anhang. – 3.1. *Epoxidierung von 30* [5]. 50,4 g (0,336 mol) **30** wurden in 300 ml Methanol aufgenommen, die Lösung auf 0° gekühlt und unter Rühren mit 150 ml 30proz. H_2O_2 , 100 ml 6N NaOH-Lösung sowie einer Spatelspitze Komplexon III versetzt. Nach einem Tag sowie nach 5 Tagen wurden nochmals je 50 ml 30proz. H_2O_2 zugegeben; nach 8 Tagen verdünnte man mit Äther, sättigte mit festem NaCl, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase mit Äther. Das erhaltene Rohprodukt stellte der GC.-Analyse zufolge (11% QF-1, 173°) ein 4:1-Gemisch von **4** und **30** dar. Auf einer Drehbandkolonne (Typ Dr. Abegg der Büchi AG, Flawil; Kolbentemperatur 100°, Kopfentemperatur 58°, Druck 2 Torr) wurden **4** und **30** getrennt: es fielen 7,49 g eines Gemisches von **4** und **30** (Destillat) sowie 17,02 g **4** (Destillationsrückstand) an. Chromatographie des Destillationsrückstandes an Kieselgel in Äther/Pentan/1:5 ergab 9,89 g (21%) **4** (Sdp. 30°/0,03 Torr; kristallisierte im Kühlschranks aus, Smp. 20–25°).

2,3-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohept-4-en-1-on (**4**) [5]. – ^{13}C -NMR.: 17,20, 28,21, 31,55 (3q, 2 $H_3C-C(6)$ und $H_3C-C(2)$); 34,83 (s, C(6)); 47,83 (t, C(7)); 57,73 (d, C(3)); 68,46 (s, C(2)); 118,15, 147,47 (2d, C(4) und C(5)); 207,59 (s, C(1)). – UV.: 224 (1961), 316 (57).

$C_{10}H_{14}O_2$ (166) Ber. C 72,26 H 8,49% Gef. C 72,34 H 8,46%

3.2.1. *Herstellung von 18* [15]. 2,0 g (52,7 mmol) $LiAlH_4$ wurden in 100 ml abs. Äther vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung von 4,0 g (26,6 mmol) Eucarvon (**30**) in 30 ml Äther versetzt. Das Reaktionsgut wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht, im Überschuss mit ges. $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung versetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 3,2 g **18** (80%; Sdp. 70°/0,03 Torr). Im Gaschromatographen (11% QF-1, 190°) isomerisierte sich **18** vollständig zu **20**.

2,6,6-Trimethyl-cyclohepta-2,4-dien-1-ol (**18**) [15]. 1H -NMR.: 1,06, 1,11 (2s, 2 $H_3C-C(6)$); 1,88 (s, leicht aufgespalten, $CH_3-C(2)$); 1,61–2,15 (Signal mit AB-Charakter, 2 $H-C(7)$); 3,30 (s, $OH-C(1)$); 4,25 (br. d, $J = 9$, $H-C(1)$); 5,2–5,55 (m, $w_{1/2} = 3$, $H-C(3)$, $H-C(4)$ und $H-C(5)$); strahlt man bei 4,25 cin, so vereinfacht sich das Signal bei 1,61–2,15 zu einem AB-System mit Zentrum bei 1,86, $\nu_A = 1,74$ und $\nu_B = 1,98$, $J = 12$.

3.2.2. *Darstellung von 21*. 997 mg (6,65 mmol) **30** wurden in 10 ml abs. Äther aufgenommen und mit der Lösung von 645 mg (15,4 mmol) $LiAlD_4$ in 20 ml abs. Äther versetzt. Das Reaktionsgut wurde 2 Std. unter Rückfluss gekocht und wie unter 3.2.1. aufgearbeitet. Man erhielt 857 mg **21** (85%; Sdp. 65°/0,01 Torr).

1-Deuterio-2,6,6-trimethyl-cyclohepta-2,4-dien-1-ol (21). MS. (*m/e*): 153 (47, M^+ , $C_{10}H_{15}DO$), 138 (11), 111 (28), 109 (13), 97 (18), 96 (100), 95 (10), 83 (28), 82 (21), 69 (63), 68 (33), 67 (11), 56 (18), 55 (12), 54 (10), 43 (10), 42 (12), 41 (24); $d_1 = 100\%$. – IR.: 3630 *m*, 3500–3250 *m* (br.), 3000 *m*, 2960 *s*, 2940 *s* (S), 2920 *s*, 2860 *m*, 2100 *w* (br.), 1650 *w*, 1620 *w*, 1470 *s*, 1450 *m*, 1435 *m* (S), 1378 *m*, 1361 *m*, 1320 *w*, 1300 *w*, 1270 *w* (br.), 1219 *w*, 1165 *w*, 1142 *w*, 1101 *w*, 1065 *m*, 1046 *s*, 1030 *s*, 940 *m* (S), 925 *m*, 902 *w*, 875 *w*, 859 *w*. – 1H -NMR.: 1,06, 1,11 (2 *s*, 2 $CH_3-C(6)$); 1,83 (*AB*-System, $\nu_A = 1,70$, $J_1 = 12$, $J_2 = 1,5$ und $\nu_B = 1,97$, $J_1 = 12$, 2 $H-C(7)$); 1,89 (*s* mit Feinaufspaltung, $CH_3-C(2)$); 2,43 (*s*, $w_{1/2} = 14$, $OH-C(1)$); 5,22–5,54 (*m*, $w_{1/2} = 5$, $H-C(3)$, $H-C(4)$ und $H-C(5)$). – UV.: 250 (6928), 255 (Sch., 6633), 277 (Sch., 3390).

3.2.3. *Epoxidierung* [16] von **18**. 757 mg (4,98 mmol) **18** wurden in 30 ml Benzol aufgenommen und mit 10 mg (0,038 mmol) $VO(acac)_2$ sowie einer Lösung von 812 mg (9,02 mmol) *t*-Butylhydroperoxid in 10 ml Benzol versetzt. Das Gemisch wurde 48 Std. bei RT. gerührt; man gab ges. Eisen(II)sulfat-Lösung zu und arbeitete in Benzol auf. Das hierbei erhaltene Rohprodukt wurde an Alox (neutral, Aktivität III) in Äther/Pentan 1:1 chromatographiert. Man isolierte 502 mg **19** (60%; Sdp. 60°/0,01 Torr).

2,3-Epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohept-4-en-1-ol (19). – MS. (*m/e*): 168 (7, M^+ , $C_{10}H_{16}O_2$), 153 (3), 150 (2), 126 (6), 125 (74), 111 (11), 109 (37), 107 (14), 98 (18), 97 (37), 95 (49), 94 (25), 84 (36), 83 (21), 81 (11), 71 (14), 69 (19), 55 (19), 53 (11), 43 (100), 41 (35). – IR.: 3570 *s*, 3450 *w* (br.), 3030 *m*, 2965 *s*, 2950 *s*, 2940 *s* (S), 2930 *s* (S), 2900 *m*, 2865 *s*, 1468 *m*, 1457 *m*, 1444 *m*, 1384 *s*, 1364 *m*, 1345 *m*, 1324 *s*, 1295 *w*, 1280 *w*, 1263 *w*, 1255 *w* (S), 1177 *w*, 1157 *w*, 1128 *s*, 1101 *m*, 1086 *s*, 1033 *s*, 1018 *s*, 999 *s*, 987 *s*, 960 *s*, 938 *w*, 910 *s*, 894 *s*, 889 *m*, 843 *m*, 705 *s*, 680 *w*. – 1H -NMR.: 1,04 (*s*, 2 $CH_3-C(6)$); 1,16 (*s*, $CH_3-C(2)$); 1,56 (*AB*-System, $\nu_A = 1,38$ und $\nu_B = 1,74$, $J = 13$, 2 $H-C(7)$); Signale bei ν_A und ν_B dublettiert durch Kopplung mit $H-C(1)$, $J_A = 3$ und $J_B = 8$); 2,72 (br. *s*, $OH-C(1)$); 3,70 (*d*, $J = 4$, $H-C(3)$); 4,01 (*d* \times *d* \times *d*, $J_1 = 8$, $J_2 = 3$, $J_3 = 2$, $H-C(1)$); 5,66 (*AB*-System, $\nu_A = 5,49$ und $\nu_B = 5,81$, $J = 10$, $H-C(5)$ und $H-C(4)$); Signal bei ν_A dublettiert durch Kopplung mit $H-C(1)$, $J = 2$, Signal bei ν_B dublettiert durch Kopplung mit $H-C(3)$, $J = 4$); strahlt man bei 5,81 ein, so geht das *d* bei 3,70 in ein *s* über; die Einstrahlung bei 5,49 vereinfacht das *d* \times *d* \times *d* bei 4,01 zu einem *d* \times *d*; strahlt man bei 4,01 ein, so werden der *A*-Teil des *AB*-Systems bei 5,66 und der *B*-Teil des *AB*-Systems bei 1,56 zu 2-Linien-Systemen vereinfacht; Einstrahlung bei 3,70 löscht die Kopplung $J = 4$ im *B*-Teil des *AB*-Systems bei 5,66. – UV.: leer.

$C_{10}H_{16}O_2$ (168) Ber. C 71,39 H 9,59% Gef. C 71,14 H 9,63%

3.2.4. *Herstellung von 1-Deuterio-2,3-epoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohept-4-en-1-ol (31)*. 267 mg (1,74 mmol) **21** wurden analog zur Vorschrift 3.2.3. mit $VO(acac)_2/t$ -Butylhydroperoxid in Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 179 mg **31** (61%; Sdp. 50°/0,03 Torr). – MS. (*m/e*): 169 (15, M^+ , $C_{10}H_{15}DO$), 154 (5), 135 (6), 126 (53), 125 (75), 112 (15), 110 (10), 109 (50), 108 (12), 107 (9), 98 (66), 97 (10), 96 (62), 95 (17), 85 (32), 84 (13), 83 (28), 81 (11), 73 (15), 70 (16), 69 (14), 56 (12), 55 (15), 43 (100), 42 (14), 41 (19); $d_1 = 100\%$. – IR.: 3700 *m*, 3450 *w*, 3030 *m*, 2965 *s*, 2950 *s*, 2900 *m*, 2865 *m*, 2210 *w*, 1470 *m*, 1460 *m*, 1445 *m*, 1381 *s*, 1365 *m*, 1330 *s*, 1320 *s*, 1295 *w*, 1275 *w*, 1255 *w*, 1175 *w* (S), 1170 *m*, 1155 *w*, 1128 *s*, 1100 *m*, 1075 *s*, 1045 *s*, 1015 *s*, 1000 *m*, 965 *m*, 945 *s*, 935 *w*, 910 *m*, 900 *s*, 880 *m*, 825 *m*, 695 *s*, 670 *w*. – 1H -NMR.: 1,04 (*s*, 2 $CH_3-C(6)$); 1,16 (*s*, $CH_3-C(2)$); 1,56 (*AB*-System, $\nu_A = 1,38$ und $\nu_B = 1,74$, $J = 10$, 2 $H-C(7)$); 2,62 (*s*, $OH-C(1)$); 3,70 (*d*, $J = 4$, $H-C(3)$); 5,67 (*AB*-System, $\nu_A = 5,50$ und $\nu_B = 5,81$, $J = 10$, $H-C(5)$ und $H-C(4)$); Signal bei ν_B dublettiert durch Kopplung mit $H-C(3)$, $J = 4$).

3.2.5. *Herstellung von 24* [24]. 1 g 50proz. NaH-Dispersion (20,8 mmol) wurden mit *n*-Pentan ölfrei gewaschen und mit 15 ml abs. Tetrahydrofuran überschlachtet. Man erwärmte die Vorlage auf 50° und tropfte nacheinander die Lösung von 1 g (6,5 mmol) **18** in 5 ml abs. Tetrahydrofuran sowie 2 ml Methyljodid (*ca.* 32 mmol) zu. Das Reaktionsgut wurde über Nacht bei 50° gerührt, mit 15 ml ges. Ammoniumsulfatlösung versetzt, mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit ges. Natriumsulfatlösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt destillierte bei 60°/0,03 Torr und lieferte 1,02 g (93%) **24**.

7-Methoxy-1,5,5-trimethyl-cyclohepta-1,3-dien (24). MS. (*m/e*): 166 (76, M^+ , $C_{11}H_{18}O$), 151 (79), 138 (15), 137 (11), 136 (10), 124 (11), 123 (100), 121 (11), 119 (42), 111 (11), 110 (41), 109 (25), 108 (17), 107 (12), 95 (32), 93 (24), 91 (42), 82 (13), 81 (11), 79 (22), 77 (24), 73 (11), 67 (35), 65 (12), 59 (20), 55 (17), 53 (15), 45 (22), 43 (29), 41 (52). – IR.: 3000 *m*, 2960 *s*, 2930 *s*, 2910 *s*, 2865 *m*, 2820 *m*, 1650 *w*, 1620 *w*, 1472 *m*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1440 *m* (S), 1430 *w* (S), 1380 *w*, 1365 *m*, 1345 *w*,

1325 *w*, 1282 *w*, 1250 *w*, 1220 *w*, 1195 *m*, 1140 *m*, 1105 *s*, 1040 *w*, 1000 *w*, 960 *w*, 915 *w*, 865 *w*. – ¹H-NMR.: 1,06, 1,12 (2 *s*, 2 CH₃–C(5)); 1,73 (singulettartiges Signal $\omega_{1/2} = 3$, vermutlich Teil eines *AB*-Systems); 1,73–1,78 (*m*, 2 H–C(6) und CH₃–C(1)); 2,31 (*s*, CH₃O–C(7)); 2,60–2,80 (*m*, H–C(7)); 5,22–5,60 (*m*, $\omega_{1/2} = 2$, H–C(2), H–C(3) und H–C(4)); strahlt man bei 2,70 ein, so wird das *m* bei 1,73–1,78 singulettartig sowie das *m* bei 5,22–5,60 vereinfacht. – UV.: 249 (8013).

C₁₁H₁₈O (166,25) Ber. C 79,46 H 10,92% Gef. C 79,20 H 10,85%

3.3.1. *Thermolyse von 18*. 546 mg (3,58 mmol) **18** wurden unter Argon 3 Std. in einem neutral gewaschenen Pyrex-Kolben auf 160° erhitzt. Hierbei trat laut GC.-Analyse völlige Umlagerung von **18** zu **20** auf. Bei der Destillation des Rohproduktes bei 70°/0,1 Torr wurden 365 mg (67%) reines **20** erhalten.

3.3.2. *Thermolyse von 18 in Gegenwart fester Soda*. 65 mg (0,43 mmol) **18** wurden zusammen mit 5 mg festem Na₂CO₃ in einem Pyrex-Rohr unter Vakuum eingeschmolzen und 1 Std. unter völligem Edukturnsatz auf 200° erhitzt. Der GC.-Analyse zufolge lagen im Rohprodukt 60% **20** und 30% 2,6,6-Trimethyl-cyclohept-2-en-1-on [16] vor.

2,6,6-Trimethyl-cyclohept-3-en-1-on (**20**) [16]. MS. (*m/e*): 152 (56, *M*⁺, C₁₀H₁₆O), 137 (14), 110 (16), 109 (44), 96 (50), 95 (100), 83 (28), 81 (24), 68 (73), 67 (35), 56 (14), 55 (19), 53 (18), 41 (33). – IR.: 3020 *m*, 2950 *s*, 2930 *s*, 2865 *s*, 2830 *m*, 1710 *s*, 1640 *w*, 1465 *s*, 1460 *s*, 1435 *m*, 1385 *m*, 1365 *s*, 1310 *m*, 1245 *w*, 1190 *m*, 1175 *m*, 1110 *w*, 1100 *w* (S), 1055 *w*, 1018 *w*, 990 *w*, 975 *w*, 960 *w*, 900 *w*, 710 *w*, 680 *s*, 670 *m*. – ¹H-NMR.: 1,00, 1,06 (2 *s*, 2 CH₃–C(6)); 1,12 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(2)); 2,02 (*AB*-System, $\nu_A = 1,98$ und $\nu_B = 2,05$, *J* = 5, 2 H–C(5)); 2,34 (*AB*-System, $\nu_A = 2,24$ und $\nu_B = 2,46$, *J* = 11, 2 H–C(7)); 2,94–3,26 (*m*, H–C(2)); 5,43–5,92 (stark strukturiertes *m*, H–C(3) und H–C(4)). – UV.: 288 (47), Endabsorption bis 400: 330 (21), 350 (14), 380 (9).

C₁₀H₁₆O (152) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,12 H 10,51%

3.3.3. *Thermolyse von 21*. 268 mg (1,75 mmol) **21** wurden im Pyrex-Rohr unter Vakuum abgeschmolzen und 1 Std. auf 210° erhitzt. Das farblose Rohprodukt wies der GC.-Analyse zufolge 90% β , γ -unges. Keton **22** und 6% dessen α , β -unges. Isomer, 5-Deuterio-2,6,6-trimethyl-cyclohept-2-en-1-on, auf (Identifizierung anhand des IR.-Spektrums: Enon-Carbonylbande bei 1672 cm⁻¹).

5-Deuterio-2,6,6-trimethyl-cyclohept-3-en-1-on (**22**). MS. (*m/e*): 153 (39, *M*⁺, C₁₀H₁₅DO), 138 (10), 111 (13), 110 (23), 109 (11), 97 (14), 96 (100), 83 (23), 82 (15), 69 (53), 68 (30), 67 (11), 56 (15), 55 (11), 54 (10), 42 (11), 41 (17); *d*₁ = 100%. IR.: 3025 *m*, 2960 *s*, 2935 *s*, 2870 *s*, 2150 *w* (br.), 1710 *s*, 1640 *w*, 1455 *m*, 1440 *m*, 1390 *m*, 1370 *s*, 1320 *m*, 1308 *m*, 1285 *w*, 1250 *w*, 1230 *w*, 1185 *m*, 1180 *m* (S), 1112 *w*, 1050 *w*, 990 *w*, 950 *w*, 940 *w*, 905 *w*, 710 *w*, 665 *m*. – ¹H-NMR.: 1,00, 1,05 (2 *s*, 2 CH₃–C(6)); 1,12 (*d*, *J* = 7, CH₃–C(2)); 1,82–2,12 (br. *m*, H–C(5)); 2,34 (*AB*-System, $\nu_A = 2,22$ und $\nu_B = 2,46$, *J* = 10, 2 H–C(7)); 2,92–3,26 (*m*, H–C(2)); 5,45–5,86 (stark strukturiertes *m*, H–C(3) und H–C(4)); strahlt man bei 5,66 ein, so wird das *m* bei 2,92–3,26 in ein *q* mit *J* = 7 übergeführt. – UV.: 292 (42), 310 (Sch., 35), 320 (Sch., 19), Endabsorption bis 380.

3.3.4. *Thermolyse von 23*. 28,1 mg (0,169 mmol) **23**, hergestellt nach [17], wurden im Pyrex-Rohr unter Vakuum eingeschmolzen und 1 Std. auf 210° erhitzt. **23** lag hierauf unverändert vor.

3.3.5. *Thermolyse von 24*. 173,4 mg (1,04 mmol) **24** wurden im neutral gewaschenen Pyrex-Rohr unter Argon eingeschmolzen und 2 Std. auf 215° erhitzt. Unter quantitativem Umsatz wandelte sich hierbei **24** zu 85% (laut GC.-Analyse) in **25** um. Der Enoläther **25** wurde gaschromatographisch (11% QF-1, 170°) in 90proz. Reinheit isoliert. Strukturbelegende Spektraldaten für 1-Methoxy-2,6,6-trimethyl-cyclohepta-1,3-dien (**25**): MS. (*m/e*): 166 (77, *M*⁺, C₁₁H₁₈O), 151 (95), 139 (35), 125 (31), 123 (100). – IR.: 3010 *m*, 2995 *m* (S), 1648 *m*, 1625 *m*, 1603 *m*, 1389 *w*, 1370 *m*, 1322 *m*, 1302 *m*, 1225 *s*, 1135 *s*, 1095 *s*, 1025 *m*. – ¹H-NMR.: 1,20 (*s*, 2 CH₃–C(6)); 1,62–1,70 (*m*, $\omega_{1/2} = 3$, CH₃–C(2)); 3,52 (*s*, CH₃O–C(1)); 5,5–5,8 (*m* mit singulettartigem Signal bei 5,72, H–C(3) und H–C(4)); für die 2 H–C(5) und 2 H–C(7), die als komplexe Signale auftreten, wurde keine Zuordnung getroffen (vgl. ¹³C-NMR. bzgl. C(5) und C(7)). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 15,59 (*q*, CH₃–C(2)); 28,85 (2 *q*, 2 CH₃–C(6)); 56,35 (*q*, CH₃–O); 41,82, 42,30 (2*t*, C(5) und C(7)); 128,14, 131,90 (2*d*, C(3) und C(4)); 115,64, 154,50 (2*s*, C(2) und C(1)).

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Seibl für die Hilfe bei der Interpretation und Frau L. Golgowski für die Aufnahme der MS. Frl. B. Brandenburg und Herrn K. Hillbrunner sei für die Aufnahme der ¹H-NMR.- und ¹³C-NMR.-Spektren gedankt, die in der Instrumentalabteilung der ETHZ (Leitung für NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth) erfolgte. Die Elementaranalysen wurden im

Mikrolabor der *ETHZ* unter der Leitung von Herrn *W. Manser* durchgeführt. Für die Mithilfe bei der Herstellung von Ausgangsverbindungen danken wir Herrn *K. Job*.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 84. Mitt.: *G. Ohloff, C. Vial, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* **59**, 75 (1976).
 [2] *B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* **56**, 1948 (1973).
 [3] *J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger*, *Helv.* **57**, 2704 (1974).
 [4] *A. P. Alder & H. R. Wolf*, *Helv.* **58**, 1048 (1975).
 [5] *Z. Chabudzinshi & M. Skwarek*, *Roczniki chem. Ann. Soc. chim. Polonorum* **45**, 1907 (1971).
 [6] *H. Labhart & G. Wagnière*, *Helv.* **42**, 2219 (1959).
 [7] *J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* **49**, 292 (1966).
 [8] *E. Baggolini, H. P. Hamlow & K. Schaffner*, *J. Amer. chem. Soc.* **92**, 4906 (1970).
 [9] *O. L. Chapman* in 'Organic Photochemistry', **3**, 115 (1973), Marcel Decker, New York 1973.
 [10] *D. C. Nonhebel & J. C. Walton* in 'Free-radical-chemistry', S. 510, At The University Press, Cambridge 1974.
 [11] *R. L. Cargill, T. E. Jackson, N. P. Peet & D. M. Pond*, *Accounts chem. Res.* **7**, 106 (1974).
 [12] *P. Scribe, C. Nouet & J. Wiemann*, *Tetrahedron Letters* **1970**, 4375; *P. Scribe, D. Hourdin & J. Wiemann*, *C. r. hebdom. séances Acad. Sci.* **268**, 178 (1969).
 [13] *D. E. McGeer, M. G. Vinje & R. S. McDaniel*, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1417 (1965).
 [14] *W. G. Dauben, G. Lodder & J. Ipaktschi*, *Fortschritte der chemischen Forschung* **54**, 73 (1975).
 [15] *K. B. Sharpless & R. Rodehorst*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 6136 (1973).
 [16] *J. R. B. Campbell, A. M. Islam & R. A. Raphael*, *J. chem. Soc.* **1956**, 4096.
 [17] *E. J. Corey, H. J. Burke & W. A. Remers*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 180 (1956).
 [18] *G. Büchi & E. M. Burgess*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4333 (1960).
 [19] *M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv.* **59**, 32 (1976).
 [20] *T. Norin*, *Acta chem. Scand.* **19**, 1289 (1965).
 [21] *R. S. Monson* in 'Advanced Organic Synthesis', S. 3, Academic Press, N.Y. 1971.
 [22] *J. R. Neff, R. G. Grützmaker & J. E. Nordlander*, *J. org. Chemistry* **39**, 3814 (1974).
 [23] *K. Ohno & J. Tsuji*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 99 (1968).
 [24] *C. A. Brown & D. Barton*, *Synthesis* **1974**, 434.

7. Twista-4,9-diene

Preliminary Communication

by **Hans-Georg Capraro** and **Camille Ganter**

Laboratorium für Organische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich

(10. XI. 75)

Summary. A synthesis of twista-4,9-diene (**17**) from tricyclo[4.3.1.0^{3,8}]dec-4-en-10-one (**2**) is described.

In connection with our studies on bridged polycyclic hydrocarbons and hetero analogs¹⁾ we here describe a synthesis of twista-4,9-diene (tricyclo[4.4.0.0^{3,8}]deca-4,9-diene) (**17**)²⁾.

¹⁾ See *e.g.* [1–3].

²⁾ As the first example of a twista-4,9-diene we recently prepared the heterocyclic analog 2,7-dioxa-twista-4,9-diene (**1**) [3].

