

129. Photochemische Reaktionen

90. Mitteilung [1]

Die UV.-Bestrahlung von (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-5,6-epoxy-hept-3-en-2-on

von Herbert Eichenberger, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8006 Zürich.*Hans Herloff Inhoffen* zum 70. Geburtstag gewidmet

(15. III. 76)

Photolysis of (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-5,6-epoxy-hept-3-en-2-on. – *Summary.* This paper continues the series of investigations of the photochemistry of α,β -unsaturated γ,δ -epoxyketones, by examining the photochemical behaviour of the *aliphatic* vinylogous epoxy-ketone **1**, the chromophore of which is structurally similar to that of γ,δ -epoxy-(*E*), β -ionone (**44**).

On π,π^* -excitation ($\lambda = 254$ nm) **1** isomerizes mainly to the enol-ether **2** and gives as minor products the isomeric dihydrofurane **3**, the 1,5-diketones **4** and **5** and the 1,3-diketone **6**. To a smaller extent, **1** also undergoes photofragmentation to the furane **7**, the allenyl-ketone **8** and the cyclopropenyl-ketone **9**. On n,π^* -excitation ($\lambda \geq 347$ nm) **1** yields the photoisomers **3**, **4**, **5** and in traces the hydroxyallenyl-ketone **14**, but no fragmentation products. It is shown that on irradiation at $\lambda = 254$ nm the 1,5-diketone **4** isomerizes to **5**, **6** and **15** and photodecarbonylates to the β,γ -unsaturated ketone **16**.

The isomers **3**, **4** and **5**, obtained both from n,π^* - and π,π^* -excitation, represent products of cleavage of the C(γ)–O-bond in **1**. The enolether **2**, on the other hand, formed only by π,π^* -excitation, results from cleavage of the C(γ)–C(δ)-bond.

Finally, the fragmentation products **7**, **8** and **9**, which could be detected only on π,π^* -excitation, may arise from a common intermediate **g** \leftrightarrow **h**.

1. Einführung. – Die vorliegende Arbeit schliesst sich einer Versuchsreihe zur Photochemie α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxyketone an, in der Modellverbindungen mit starrem tetracyclischem Steroidgerüst [2] [3], solche vom konformativ beweglicheren Jonontypus [4] [5] sowie die homoannulare Modellverbindung γ,δ -Epoxy-eucarvon [6] bestrahlt wurden. In Verbindung mit den Photolysen der Epoxy-enone der Jononreihe [4] [5] wurde hier das photochemische Verhalten des *aliphatischen* vinylogenen Epoxyketons **1**¹⁾ untersucht, dessen Chromophor strukturell mit demjenigen des γ,δ -Epoxy-(*E*), β -Jonons weitgehend übereinstimmt.

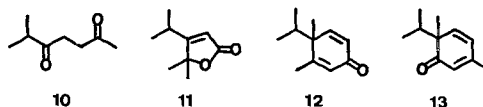
¹⁾ **1** wurde in guter Ausbeute (90%) aus der Oxydation von (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-hepta-3,5-dien-2-on [7] mit *m*-Chlorperbenzoesäure erhalten.

2. Bestrahlungsversuche. – 2.1. *Photolysen von 1* (siehe *Schemata 1* und *3* sowie Tabelle 1²⁾). Bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 254$ nm zeigt **1** in *n*-Pentan als Hauptreaktion Photoisomerisierung zum Enoläther **2** (ca. 50%). In untergeordnetem Masse tritt Photoisomerisierung zum Dihydrofuran **3** (ca. 5%), den 1,5-Diketonen **4** und **5** (je ca. 6%) sowie zum 1,3-Diketon **6** (ca. 1%) auf. Des weitern wird die Bildung von Fragmentierungsprodukten wie des Furans **7** [8] (ca. 2%), des Allenylketons **8** (ca. 12%) und der Cyclopropenverbindung **9** (ca. 3%) beobachtet. Führt man die Bestrahlung in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril bzw. Äthanol durch, so wird die Bildung von Fragmentierungsprodukten zugunsten der Photoisomerisierung zu **4** (ca. 15%) bzw. **5** (ca. 15%) zurückgedrängt, wogegen die Ausbeuten der Photoisomeren **2** (ca. 50%) und **3** (ca. 5%) gleichbleiben. Bei der Photolyse in Aceton erhält man als Hauptprodukte 40% Enoläther **2**, 22% Keton **4**, 14% Keton **5** und als Nebenprodukte 4% Dihydrofuran **3** sowie 7% Allenylketon **8**. Vergleicht man ferner die Ausbeuten der Photolyse von **1** in *n*-Pentan mit denjenigen in Toluol, so steigt die Ausbeute der Diketone **4** und **5** von ca. 6% auf ca. 36% an, die des Enoläthers **2** nimmt dagegen von ca. 50% auf ca. 12% ab, wogegen die Verbindungen **3** und **8** in nahezu gleichen Ausbeuten anfallen.

Beim Übergang von kurzwelligem zu längerwelligem UV.-Licht ändert sich die Produktverteilung der Photolyse von **1** stark (siehe Tabelle 1): wird mit Licht von $\lambda = 254$ nm (π, π^* -Anregung) als Hauptprodukt der Enoläther **2** (ca. 50%) erhalten, so findet man **2** bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Pyrexfilter) bzw. von $\lambda \geq 320$ nm (Acetonfilter) nur noch in Spuren, mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (Blei-

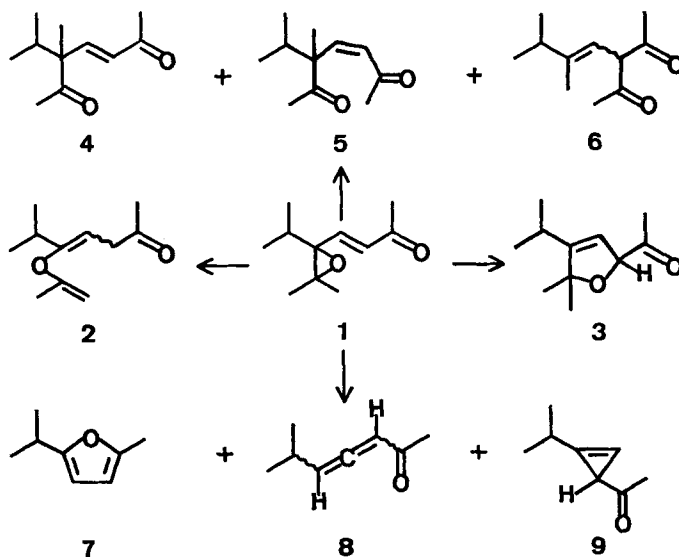
²⁾ Die Bestrahlung 1proz. Lösungen von **1** liefert allgemein Gemische, deren Analyse sich als schwierig erweist. Die leichtflüchtigen Fragmentierungsprodukte **7**, **8** und **9** sind gas-chromatographisch präparativ schwer erfassbar, und die Photoisomeren **2**, **3** und **5** lassen sich gas-chromatographisch zwar in reiner Form, säulenchromatographisch jedoch z.T. nicht ohne Umwandlung isolieren. Führt man z.B. die Säulenchromatographie an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 durch, so wird der Enoläther **2** vollständig zum bekannten Diketon **10** [9] hydrolysiert und das Dihydrofuran **3** teilweise zum Lacton **11** oxydativ abgebaut. Verwendet man zur chromatographischen Auftrennung Al_2O_3 (basisch), so tritt ebenfalls Umwandlung von **3** zu **11** auf, doch kann hier die Hydrolyse von **2** vermieden werden. Hingegen wird unter diesen Bedingungen das (*Z*)-Keton **5** quantitativ zu den cyclischen Ketonen **12** und **13** kondensiert.

Schema 2



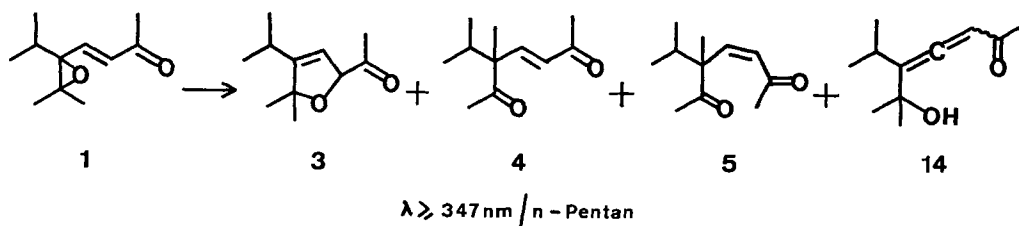
Bei der Zusammenfassung der Ergebnisse der Photolysen (Tabelle 1) wird daher auf die jeweils verwendete Analysenmethode verwiesen. Die angegebenen Ausbeuten stützen sich bei der säulenchromatographischen Analyse bei reinen Chromatographiefraktionen auf die Auswaagen, bei Mischfraktionen zudem auf die mittels elektronischer Flächenintegration erhaltenen Analysenwerte der Gas-Chromatographie. Die in Tabelle 1 aufgeführten Prozentzahlen stellen also lediglich *abgeschätzte* Werte dar. Für die Photolysen mit Licht von $\lambda = 254$ nm und $\lambda \geq 347$ nm sind diese Zahlen zusätzlich überprüft worden, indem der Verlauf der Photolyse von 20proz. Lösungen in Acetonitril- d_3 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt und ausgewertet worden ist.

Schema 1



nitratfilter; n, π^* -Anregung) überhaupt nicht mehr. Während bei der kurzwelligen Bestrahlung die Fragmentierungsprodukte **7**, **8** und **9** auftreten, fehlen diese bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 320 \text{ nm}$ völlig. Hingegen erhält man bei der langwelligen Photolyse ($\lambda \geq 347 \text{ nm}$) in *n*-Pentan in guter Ausbeute die Photoisomeren **3** (15%), **4** (34%) und **5** (45%) sowie in Spuren (2%) das Hydroxyallenyl-keton **14**, dessen Bildung bei der Photolyse mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ nicht beobachtet worden ist. Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 320 \text{ nm}$ in *n*-Pentan unter Zusatz von Acetophenon bzw. von Naphthalin keine Änderung in der Produktverteilung auftritt.

Schema 3



2.2 Photolysen von 2, 4 und 5. Der Enolläther **2** wie auch die 1,5-Diketone **4** und **5** wurden in Mengen isoliert, die es erlaubten, das photochemische Verhalten dieser Verbindungen unter den für **1** gewählten Bedingungen zu überprüfen. Hierbei zeigt

Tabelle 1.

λ (nm)	Lsgm. ^{a)}	Reakt. bed. ^{b)}	Anal. meth. ^{c)}	Umsatz %	Ausbeuten % ^{d)}	2	3	4	5	6	7	8	9	14	15
254	1	A	D	94	40 ^{e)}		3 ^{f)}	6	7	1	2	9	3		
254	1	B	E	90	54		7	7	6			15			
254	1	C	E	83	51		6 ^{f)}	5	5			14			
254	2	A	F	98	40		3	18	16			8			
254	3	A	E	96	51		8	13	14			8			
254	4	A	E	87	40		4	22	14			7			
254	5	A	E	88	12		5	38	34			5			
≥ 280	1	A	D	84	1 ^{e)}		7+8 ^{f)}	18	38		2	2			1
≥ 280	1	B	E	86	1		14	30	48			2			
≥ 280	1	C	E	82	1		4+9 ^{f)}	29	52			2			
≥ 320	1	A	E	93	1		17	32	48			2			
≥ 347	1	A	E	79			15	34	45			2			
≥ 347	2	A	F	91			10	49	24						
≥ 347	3	A	E	79			6	54	38						

^{a)} 1: *n*-Pentan; 2: Acetonitril-d₃; 3: Äthanol; 4: Aceton; 5: Toluol.

^{b)} A. unter Argon; B. entgast; C. unter Sauerstoff.

^{c)} E. Säulenchromatographie; F. Gas-chromatographie (8 und 9 treten überlagert auf); G. ¹H-NMR.-Spektroskopie.

^{d)} Nach Abzug des nicht umgesetzten Edukts.

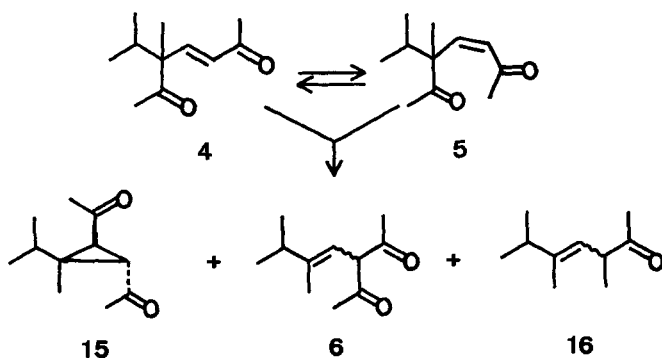
^{e)} Isoliert als Diketon 10.

^{f)} Isoliert als Lacton 11.

es sich, dass der Enoläther **2** bei kurzwelliger ($\lambda = 254$ nm) wie auch bei längerwelliger ($\lambda \geq 280$ nm) Einstrahlung keines der isolierten Produkte von **1** liefert.

Bei der Photolyse einer *ca.* 1proz. *n*-Pentanlösung von **4** bzw. **5** mit Licht von $\lambda = 254$ nm (siehe *Schema 4*) wird ein photostationäres Gleichgewicht zwischen **4** und dessen (*Z*)-Isomeren **5** ausgebildet. Bei fortgesetzter Bestrahlung bis zu einem Umsatz von *ca.* 90% liefert das 1:1-Gemisch der 1,5-Diketone (GC.-Analyse) neben den Photoisomeren **6** (31%) und **15** (10%) unter (C=O)-Verlust das bisher nicht beobachtete β,γ -ungesättigte Keton **16** (21%). Die Bestrahlung von **4** in Aceton ($\lambda = 254$ nm) ergibt bei einem 54proz. Umsatz von **4** ein Gemisch aus **4** (46%), **5** (23%), **6** (10%), **15** (2%) sowie **16** (15%), diejenige einer 1proz. *n*-Pentanlösung von **4** wie auch von **5** hinter Pyrex ($\lambda \geq 280$ nm) primär wiederum ein photostationäres Gleichgewicht zwischen **4** und **5**, wobei hier **4** und **5** im Gegensatz zu der Photolyse mit Licht von $\lambda = 254$ nm nicht im 1:1-, sondern im 1:2-Gemisch vorliegen; bei fortgesetzter Bestrahlung reagieren diese Ketone selbst nach 8 Std. lediglich zum Isomeren **15** (5%), **6** und **16** lassen sich nicht nachweisen.

Schema 4



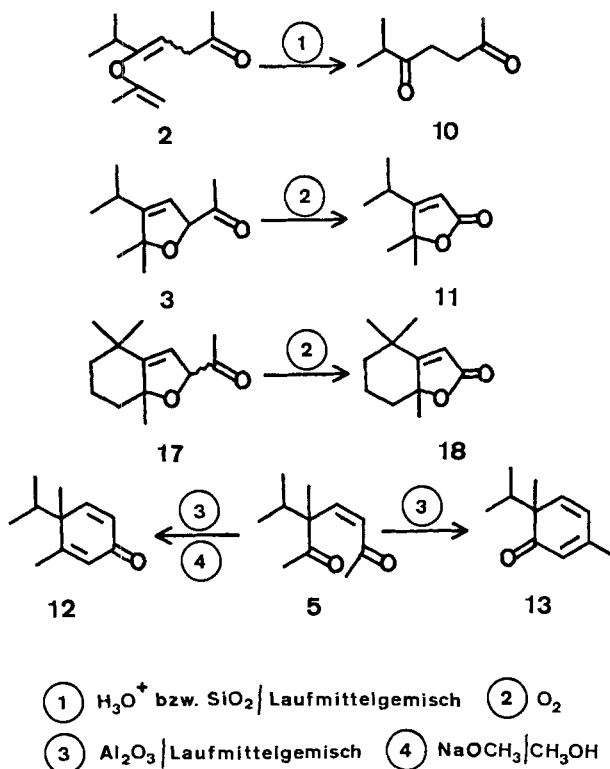
$\lambda = 254 \text{ nm} / n\text{-Pentan}$

3. Struktur der Produkte. – Der einfache Aufbau der Photoprodukte erlaubt eine eindeutige Ableitung ihrer Struktur aus den Daten der Spektralanalysen. Im folgenden werden bei der Diskussion nur die für die Strukturableitung wichtigsten Spektraldaten angeführt (übrige analytische Daten, vgl. exper. Teil). In einzelnen Fällen, wie bei den in grösseren Mengen anfallenden Photoprodukten **2**, **3** und **5** wurden zusätzlich zu den Spektralanalysen chemische Reaktionen ausgeführt (siehe *Schema 5*), die neben den angenommenen Strukturen die Vermutung belegen, dass diese Verbindungen schon während der Photolyse bzw. bei der Aufarbeitung der Photolysengemische Dunkelreaktionen eingehen können.

3.1. *Struktur der Photoisomeren 2, 3, 4, 5, 6, 14 und 15* (siehe *Schemata 1, 3 und 5*). Im IR.-Spektrum des Enoläthers **2** findet man für die Struktur eines Di-(1-alkenyl)-äthers typische $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden bei 1670 und 1636 cm^{-1} und beobachtet für die Carbonylgruppe eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1725 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint

die olefinische Methylgruppe als Singulettartiges Signal bei 1,90 ppm und die Acetylgruppe als Singulett bei 2,08 ppm. Des weiteren beobachtet man für die beiden zur Acetylgruppe α -ständigen, geminalen Wasserstoffatome ein Dublett ($J = 7\text{ Hz}$) bei 3,01 ppm. Sie stehen in Wechselwirkung mit einem *vicinalen* olefinischen Wasserstoffatom das als Triplett bei 5,16 ppm erscheint. Das ^{13}C -NMR.-Spektrum beweist das Vorliegen einer Isopropylgruppe, zweier Methylgruppen, eines sekundären und eines tertiären olefinischen C-Atoms (Triplett bei 85,02 und Dublett bei 105,53 ppm) und weist für die quaternären C-Atome des Di-(1-alkenyl)-äthers Singulette bei 156,56 und 158,42 ppm auf. Das zur Acetylgruppe α -ständige, sekundäre C-Atom erscheint als Triplett bei 40,24 ppm, wogegen das Carbonyl-C-Atom als Singulett bei 205,28 ppm nachgewiesen werden kann. Schliesslich wird **2** durch Hydrolyse im Zweiphasensystem Äther/10proz. H_2SO_4 bzw. durch Kontakt mit Kieselgel im Lösungsmittelgemisch Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 in das 1,4-Diketon **10** [9] übergeführt.

Schema 5



Mit dem Strukturvorschlag für **3** übereinstimmend erscheint für die Acetylgruppe im IR.-Spektrum eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1720 cm^{-1} und im ^1H -NMR.-Spektrum ein Methylsingulett bei 2,11 ppm. Für das olefinische Wasserstoffatom findet man im ^1H -NMR.-Spektrum bei 5,34 ppm ein Singulett, das durch Kopplung mit dem zur Acetylgruppe α -ständigen Wasserstoffatom leicht aufgespalten ist. Belegt wird die

Struktur von **3** schliesslich dadurch, dass das Dihydrofuran unter Autooxydation zum Lacton **11** (IR.: $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1762 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR.}$: Singulett des olefinischen H-Atoms bei 5,64 ppm) abgebaut wird³⁾.

Die 1,5-Diketone **4** und **5** weisen beide in den Massenspektren anstelle des Molekular-Ions als höchsten Massenpik das *McLafferty*-Produkt $m/e = 140$ (*M*-Propylen) auf. Im IR.-Spektrum erscheinen die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden des (*E*)-Enons **4** bei 1705 und 1680 cm^{-1} und diejenigen des (*Z*)-Enons **5** überlagert bei 1705 cm^{-1} . Das UV.-Spektrum zeigt im Falle von **4** Enon-Absorption bei 232 nm ($\epsilon = 10540$), und im Falle des (*Z*)-Isomeren bei 226 nm ($\epsilon = 5900$). Von den $^1\text{H-NMR.}$ -Daten sei hier nur aufgeführt, dass **4** als (*E*)-Enon ein *AB*-System mit $J = 16\text{ Hz}$ und **5** als (*Z*)-Enon bei einem gegenüber **4** geringfügig höherem Feld ein *AB*-System mit $J = 12\text{ Hz}$ aufweist. Die Struktur von **5** wird schliesslich durch dessen basenkatalysierte Cyclisierung belegt: kommt **5** im Lösungsmittelgemisch Benzol/Essigester 40:1 mit Al_2O_3 (basisch, *Woelm*) der Aktivitätsstufe II in Kontakt, so wird es innert 15 Stunden zu 25% zum Keton **12** und zu 40% zum Keton **13** cyclisiert (bez. der Spektraldaten von **12** und **13** siehe exper. Teil). In der Reaktion von **5** mit einer 3proz. Lösung von Natriummethylat in absolutem Methanol fällt hingegen als Produkt nur das Keton **12** (81%) an.

Erwartungsgemäss liegt das β,γ -ungesättigte β -Diketon **6** in Lösung überwiegend in der Enolform vor und zeigt einen positiven Enoltest mit Eisen(III)chlorid. Im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum findet man anstelle eines Signals des allylischen, zu zwei Acetylgruppen in α -Stellung stehenden H-Atoms das Singulett eines Enolhydroxyl-Wasserstoffatoms bei 16,12 ppm. Übereinstimmend mit diesem Befund zeigt **6** bei der Zugabe von Spuren wässriger Kalilauge in äthanolischer UV.-Lösung Rotverschiebung der beiden UV.-Maxima ($217\text{ nm}(\epsilon = 5959) \rightarrow 246\text{ nm}(\epsilon = 5490)$ bzw. $290\text{ nm}(\epsilon = 8500) \rightarrow 316\text{ nm}(\epsilon = 16000)$). Schliesslich sei noch erwähnt, dass im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum bei 5,79 ppm ein breites Singulett auftritt, das auf das Vorliegen eines isolierten, nur schwach in Kopplung stehenden olefinischen Wasserstoffatoms hinweist. Keinen Aufschluss geben die Spektraldaten zur Frage, ob **6** als Gemisch von *cis/trans*-Isomeren vorliegt.

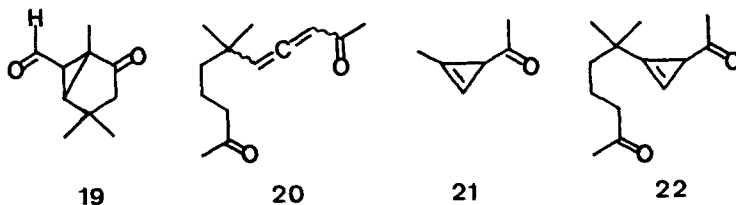
Dem Strukturvorschlag **14** entsprechend weist das IR.-Spektrum des Photoproduktes eine starke Allenbande bei 1939 cm^{-1} und im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum für das Allenwasserstoffatom ein Singulett bei 5,80 ppm auf. Als Enonverbindung zeigt **14** im IR.-Spektrum des weiteren eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bei 1680 cm^{-1} und im UV.-Spektrum ein Maximum bei 225 nm ($\epsilon = 13900$). Schliesslich sei noch erwähnt, dass **14** im Massenspektrum aus dem Molekular-Ion Aceton zum Fragment $m/e = 124$ اسپaltet. Letzteres entspricht der Masse des Molekular-Ions des Photofragmentierungsproduktes **8**.

Der Strukturvorschlag für **15**, dem Produkt einer photochemischen Oxa-di- π -methan-Umlagerung [10] von **4** bzw. **5**, stützt sich vor allem auf die Daten des $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrums. Neben den Singulettten zweier Acetylgruppen (2,19/2,24 ppm), dem Singulett der Methylgruppe (1,01 ppm) an Cyclopropan und zwei Dubletten der

³⁾ Das Photoprodukt **3** verhält sich hier analog zur strukturverwandten Dihydrofuranverbindung **17**, deren Autooxydation zum Naturstoff Dihydroactinodiolid (**18**) wir kürzlich beschrieben haben [4] (siehe *Schema 5*).

Isopropylgruppe (0,79/1,02 ppm) erscheint bei 2,52 ppm ein Singulett von zwei H-Atomen, das den beiden Cyclopropanwasserstoffatomen zugeordnet werden kann, von denen je eines in α -Stellung zu einer Acetylgruppe steht. Die Tatsache, dass die Acetylreste im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum getrennt erscheinen, weist auf ihre *trans*-Anordnung hin. Die Konjugation der Carbonylchromophore mit dem Cyclopropan-system kommt ihrer UV.-Absorption ($\lambda_{\text{max}} = 288 \text{ nm}$, $\epsilon = 112$) zum Ausdruck. Die Verbindung **15** zeigt hiermit ein ähnliches Verhalten wie die Cyclopropylverbindung **19** [11] ($\lambda_{\text{max}} = 293 \text{ nm}$, $\epsilon = 71$), die wie **15** am Dreiring zwei α -ständige Carbonylchromophore aufweist (siehe *Schema 6*).

Schema 6



3.2. *Fragmentierungsprodukte 8, 9 und 16*. Das Photoprodukt **8** zeigt im IR.-Spektrum bei 1944 cm^{-1} eine starke Allenbande sowie bei 1686 cm^{-1} die IR.-Bande eines Enons und weist damit gleiches Verhalten wie das bekannte Allenylketon **20** [12] auf (IR.-Banden bei 1943 bzw. 1683 cm^{-1}). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man für das zur Acetylgruppe α -ständige Allenwasserstoffatom ein Multipllett bei 5,54–5,83 ppm. Im Falle des Allenylketons **20** [12] (siehe *Schema 6*) treten die Allenwasserstoffatome je als Dublett ($J = 6 \text{ Hz}$) bei 5,49 bzw. 5,68 ppm auf.

9 ist bei Zimmertemperatur nicht stabil und lässt sich nur in *ca.* 90proz. Reinheit isolieren. Der Strukturvorschlag für **9** stützt sich auf den Nachweis von IR.-Banden bei 3150 und 1798 cm^{-1} , deren Lage für Cyclopropene dieser Art typisch ist. So erscheinen bei den strukturverwandten Verbindungen **21** [13] und **22** [5] die entsprechenden IR.-Banden bei 3145 und 1808 cm^{-1} bzw. 3150 und 1792 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** tritt für das Cyclopropenwasserstoffatom ein Dublett bei 6,28 ppm ($J_1 = 1,5 \text{ Hz}$) auf, das durch Kopplung mit dem tertiären Wasserstoffatom des Isopropylsubstituenten zusätzlich aufgespalten ist ($J_2 = 1 \text{ Hz}$). Das zur Acetylgruppe α -ständige Wasserstoffatom erscheint infolge der Kopplung mit dem olefinischen H-Atom als Dublett ($J_1 = 1,5 \text{ Hz}$) bei 2,27 ppm.

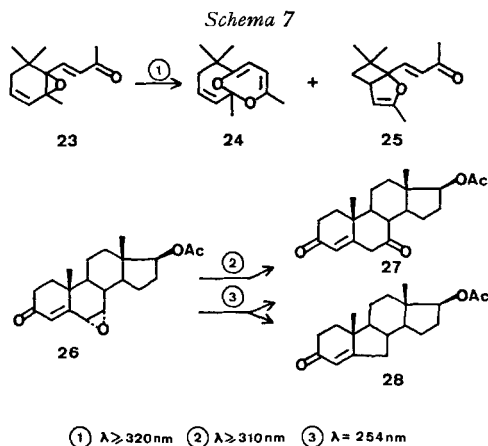
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** tritt u.a. für die zur Acetylgruppe α -ständige Methylgruppe ein Dublett bei 1,07 ppm ($J = 7$) sowie für das zu dieser Methylgruppe benachbarte olefinische H-Atom ein Dublett ($J = 10 \text{ Hz}$) bei 5,01 ppm auf. Des weiteren steht dieses Wasserstoffatom in Kopplung mit einer olefinischen Methylgruppe, für die ein Dublett bei 1,68 ppm ($J = 2 \text{ Hz}$) beobachtet wird.

4. Diskussion. - Die UV.-Bestrahlung des aliphatischen Epoxy-enons **1** (siehe *Schemata 1* und *3* sowie Tabelle 1) ergibt Photoprodukte, die sich in eine Gruppe von sieben zum Edukt isomeren Verbindungen (**2, 3, 4, 5, 6** und **14**) und in eine Gruppe von drei Fragmentierungsprodukten (**7, 8** und **9**) einteilen

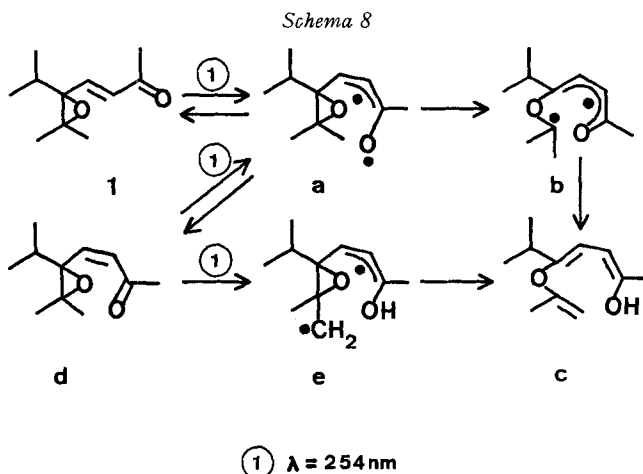
lassen. Werden die Isomeren **2**, **3**, **4**, **5** und **14** nur bei der Photolyse von **1** erhalten, so stellen, wie Nachbestrahlungsversuche zeigten, die Verbindungen **6**, **15** und **16** Photoprodukte von **4** bzw. **5** dar. Im folgenden werden daher zuerst mögliche Mechanismen der Photoisomerisierungen und Photofragmentierungen von **1** erörtert und dann die Photoreaktionen von **4** und **5** diskutiert.

Betrachtet man die Strukturen der Isomeren **2**, **3**, **4** und **14**, so ist es offensichtlich, dass bei der Bildung des Enoläthers **2** die (C–C)-Bindung des Oxirans unter Beibehaltung der Ätherbrücke gespalten wird⁴⁾, wogegen bei den Photoisomerisierungen **1** → **3**, **4** und **14** ein (C–O)-Bindungsbruch des Oxirans unter Beibehaltung der ursprünglichen (C–C)-Bindung erfolgt⁵⁾. An der Bildung der Photoisomeren müssen daher mindestens *zwei* verschiedene Reaktionsfolgen beteiligt sein. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, dass im Gegensatz zu den Photoisomerisierungen **1** → **3**, **4** und **14** die Isomerisierung **1** → **2** *nur* bei der π, π^* -Anregung des Epoxyenons auftritt und bei der Photolyse mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (n, π^* -Anregung) nicht mehr nachgewiesen werden kann⁶⁾. Bestrahlt man **1** in Aceton mit Licht von $\lambda = 254$ nm, so wird keine Sensibilisierung der Isomerisierung **1** → **2** durch das Lösungsmittel beobachtet. Diese Tatsache weist auf die mögliche Bildung von **2** aus dem π, π^* -Singulettzustand S_2 hin. Mögliche Reaktionswege der Isomerisierung **1** → **2** sind im *Schema 8* aufgezeigt. Bei der π, π^* -Anregung nimmt **1** den Charakter eines Diradikals **a** an, das unter (C–C)-Bindungsbruch des Oxirans zu einer diradikalischen Zwischenstufe **b** weiterreagieren könnte, aus der unter intramolekularer Wasser-

- 4) Wie wir kürzlich zeigten [14], dominiert ein analoger (C–C)-Bindungsbruch bei der Photolyse des (*E*)-Dehydro- β -jonon-epoxids (**23**) und führt zur Bildung der Photoisomeren **24** und **25** (siehe *Schema 7*).
- 5) Bei der Photolyse der Modellverbindungen 17 β -Acetoxy-6 α ,7 α -epoxy-androst-4-en-3-on (**26**) [2] und γ, δ -Epoxy-eucarvon (**29**) [6] werden ausschliesslich Produkte eines (C–O)-Bindungsbruches des Oxirans erhalten (siehe *Schemata 7* und *10*).

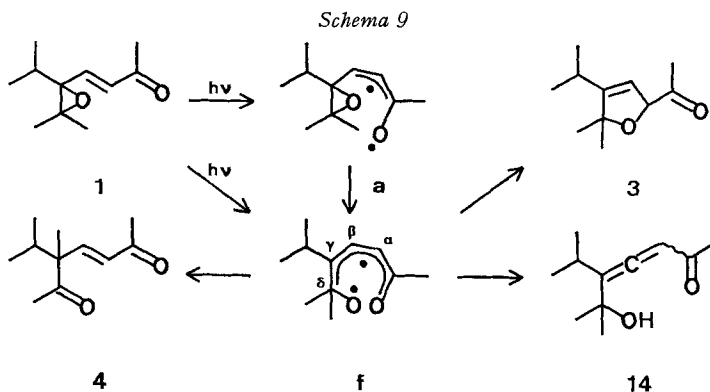


- 6) Eine Abhängigkeit des Reaktionsverhaltens bez. π, π^* - versus n, π^* -Anregung ist in der Steroidreihe bei der Photolyse des Epoxy-enons **26** beobachtet worden [2] (siehe *Schema 7*). Im Gegensatz zum Photoisomeren **27**, das bei kurzwelligem wie auch bei längerwelligem Licht anfällt, wird **28** nur bei der kurzwelligen Bestrahlung erhalten.



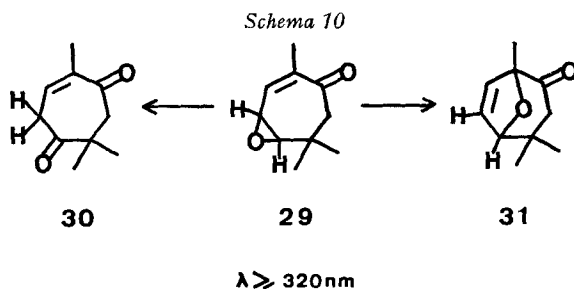
stoffübertragung die Enolform **c** des Photoproduktes **2** ausgebildet würde⁷⁾. Als Alternative hierzu wäre es denkbar, dass sich das Diradikal **a** unter Rückbildung von **1** oder unter Bildung des (*Z*)-Isomeren **d** stabilisiert. Die Tatsache, dass **d** bei der ¹H-NMR.-spektroskopischen Kontrolle der Photolyse nicht nachweisbar ist, weist darauf hin, dass **d** entweder nicht auftritt oder photochemisch rasch unter intramolekularer Wasserstoffübertragung zu einer diradikalischen Zwischenstufe **e** weiterreagiert, die sich dann unter (C–C)-Bindungsbruch des Oxirans zum Enol **c** stabilisiert.

Die Photoisomerisierungen **1** → **3**, **4** und **14** können wahrscheinlich über die gemeinsame Radikalzwischenstufe **f** (siehe Schema 9) erfolgen, die unter (C–O)-Bindungsbruch des Oxirans primär bei der Anregung von **1** oder sekundär über das Diradikal **a** gebildet wird. Aus **f** lassen sich die Produkte **3**, **4** und **14** in einem Schritt ableiten. So ist **4** das Produkt einer radikalisch induzierten 1,2-Methylgruppenverschiebung in **f**. Die Bildung von **3** kann aus der Cyclisierung des Diradikals **f** hergeleitet werden, wogegen man für die Entstehung der Allenverbindung **14** in **f** eine



⁷⁾ Für einen intramolekularen Verlauf der H-Übertragung **b** → **c** bzw. **d** → **e** spricht der Befund, dass die Bildung von **2** konzentrationsunabhängig ist.

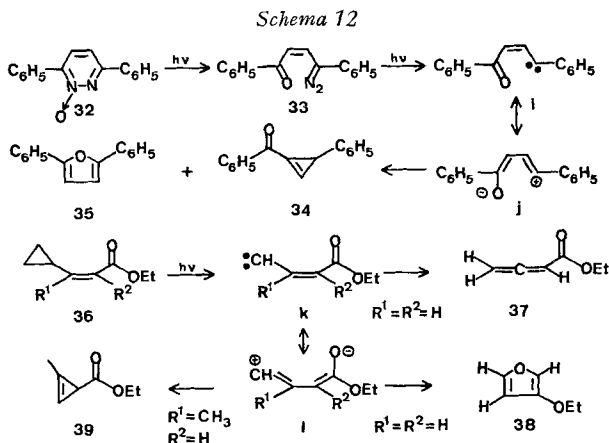
1,4-Übertragung des C(β)-Wasserstoffatoms auf das Sauerstoffradikal annehmen darf. Der Prozess **1** \rightarrow **14** stellt in der Epoxyketon-Photochemie eine neuartige Reaktionsmöglichkeit dar. Dagegen finden sich für die Isomerisierungen **1** \rightarrow **3** und **4** Analoga in der Literatur [6] [15]. So erhält man bei der Photolyse des γ,δ -Epoxyeucarvons (**29**) [6] bei der n,π^* -Anregung ($\lambda \geq 320$ nm) als Hauptprodukte das Diketon **30** sowie das mit **3** vergleichbare Dihydrofuran **31** (siehe *Schema 10*).



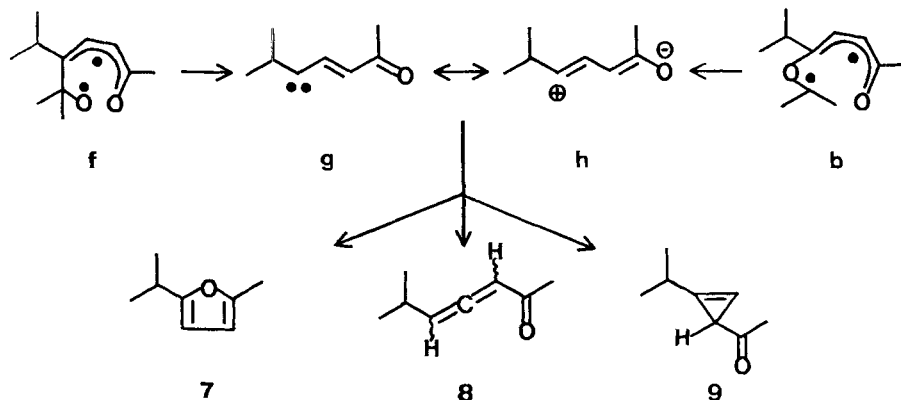
Zur Deutung der Photofragmentierungen von **1** zum Furan **7**, dem Allenylketon **8** und dem Cyclopropenylketon **9** wird die im *Schema 11* aufgeführte Reaktionsfolge zur Diskussion gestellt. Man nimmt hierbei an, dass sich das Diradikal **b** bzw. **f** unter Acetonabsplaltung zu einer Zwischenstufe **g** \leftrightarrow **h** fragmentiert, die sich dann zu den Produkten **7**, **8** und **9** umwandelt⁸⁾.

Im Hinblick auf die Umwandlung des Epoxy-enons **1** in das Furan **7** soll noch auf die Möglichkeit verwiesen werden, dass **7** das Produkt einer thermischen oder säurekatalysierten Fragmentierung des bisher nicht nachgewiesenen (*Z*)-Enons **d** sein könnte (siehe *Schema 13*). Wie wir kürzlich am Beispiel des mit **1** strukturverwandten

⁸⁾ Eine Bestätigung dieser Hypothese geben möglicherweise die im *Schema 12* dargestellten Literaturbeispiele. So erhält man bei der Bestrahlung des photolytisch aus dem Pyridazin-*N*-oxid **32** gewonnenen Diazoketons **33** unter Photofragmentierung über eine Zwischenstufe **i** \leftrightarrow **j** das Cyclopropenylketon **34** sowie das Furan **35** [16]. Ein zu **g** \leftrightarrow **h** und zu **i** \leftrightarrow **j** analoges Zwischenprodukt **k** \leftrightarrow **l** tritt vermutlich auch bei der Photofragmentierung der Cyclopropylacrylsäure-ester vom Typus **36** auf und stellt einen möglichen Vorläufer des Allenylesters **37**, des Furans **38** und des Cyclopropenylcarbonsäure-esters **39** dar [17].

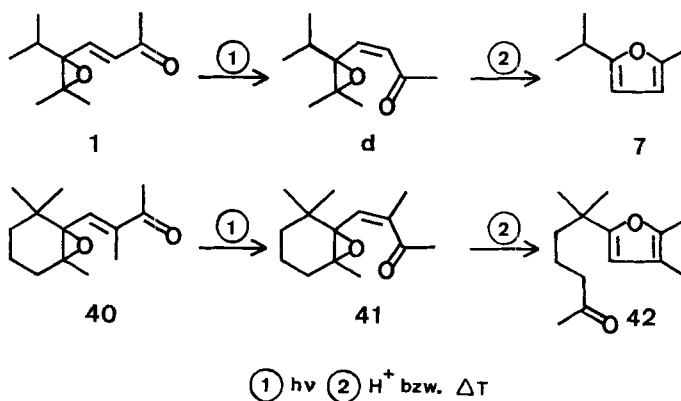


Schema 11



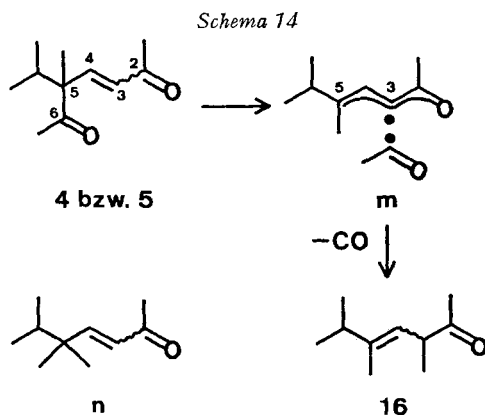
Epoxy-enons **40** gezeigt haben, herrscht dort eine solche Fragmentierungsreaktion (**41** \rightarrow **42**) vor [4].

Schema 13



Abschliessend seien noch die Ergebnisse der Nachbestrahlung des Photoproduktes **4** diskutiert (siehe *Schemata 4* und *14*). Das 1,5-Diketon, das eine α, β -ungesättigte und eine β, γ -ungesättigte Carbonylgruppe aufweist, zeigt bei der Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ als primären Photoprozess die für Enone typische (*E/Z*)-Isomerisierung (**4** \rightarrow **5**). Bei fortgesetzter Bestrahlung treten dann die für homokonjugierte Ketone charakteristischen Prozesse [10] der Oxa-di- π -methan-Umlagerung (**4** bzw. **5** \rightarrow **15**) und 1,3-Acylverschiebung (**4** bzw. **5** \rightarrow **6**) auf. Das zusätzlich erhaltene β, γ -ungesättigte Keton **16** resultiert hingegen aus der Photodecarbonylierung der Ketone **4** und **5**. Wie die Nachbestrahlung zeigt, ist das in der Enolform vorliegende Diketon **6** photostabil. Die Möglichkeit einer Photodecarbonylierung von **6** \rightarrow **16** muss daher ausgeschlossen werden. In der Literatur sind nur wenige Photolysen beschrieben, bei denen Photoisomerisierungen homokonjugierter Ketone durch eine Photodecarbonylierung konkurrenziert werden [10]. Die Reaktion **4** bzw. **5** \rightarrow **16** gewinnt besonders dadurch an Interesse, dass mit der Photodecar-

bonylierung der β,γ -ungesättigten Carbonylverbindung zugleich das α,β -ungesättigte Carbonylsystem in ein neues β,γ -ungesättigtes Carbonylchromophor umgewandelt wird. Eine mechanistische Deutung dieses Vorganges ist im *Schema 14* angegeben. Man geht davon aus, dass **4** bzw. **5** im Photoprimärschritt eine C(5)–C(6)-Spaltung ((*Norrish I*)-Prozess) unter Ausbildung des Radikalpaares **m** erfährt. In **m** erfolgt sodann CO-Abspaltung, wobei sich das verbleibende Methylradikal an das C(3)-Atom des Radikalpartners unter Bildung des Ketons **16** anlagert. Die *a priori* ebenfalls mögliche Anlagerung des Methylradikals an C(5) tritt vermutlich nicht auf; das Enon **n** lässt sich jedenfalls vorerst⁹⁾ nicht nachweisen. Wahrscheinlich trägt in **m** die Methylgruppe an C(5) zu sterischen Wechselwirkungen mit dem Acetylradikal bei, die die Selektivität der Bildung von **16** bestimmen.



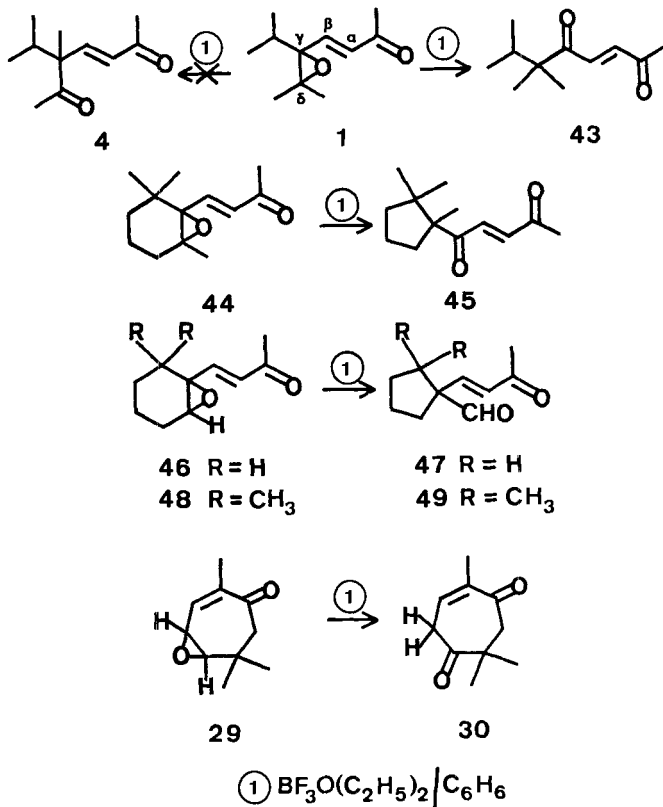
5. Anhang. – Neben der Photochemie von **1** wurde dessen thermische Stabilität sowie sein Verhalten gegenüber Bortrifluorid-äthylätherat untersucht. Das Epoxy-enon erweist sich selbst bei zweistündigem Erhitzen auf 150° als stabil; erwärmt man es 1 Std. auf 250° , so tritt zu etwa 10% Zersetzung ein. Unter der Einwirkung von Bortrifluorid-äthylätherat auf **1** in Benzol isomerisiert sich das Epoxy-enon unter Verschiebung der Isopropylgruppe von C(γ) an C(δ) nahezu quantitativ (93%) zum 1,3-Diketon **43**. Die *a priori* mögliche Umlagerung **1** \rightarrow **4** (1,2-Methylgruppenverschiebung) tritt nicht auf. Das Verhalten des Epoxy-enons **1** deckt sich mit demjenigen des γ,δ -Epoxy- β -jonons (**44**), das unter Wanderung des Alkylrestes von C(γ) an C(δ) in hoher Ausbeute (94%) das bekannte [18] 1,3-Diketon **45** ergibt (siehe exper. Teil). Umlagerungen vom Typus **1** \rightarrow **4** werden beobachtet, wenn das Epoxy-enon am C(δ) statt einer Methylgruppe ein Wasserstoffatom aufweist. So erfährt das vinyloge Epoxy-keton **29** u.a. Isomerisierung zum 1,5-Diketon **30** [6], und die mit **1** und **44** strukturverwandten Epoxy-enone **46** und **48** lagern sich zu isomeren 1,5-Dicarbonylverbindungen (**47** bzw. **49**) um [19]¹⁰⁾.

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

⁹⁾ Die Photofragmentierung **4** bzw. **5** \rightarrow **16** ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, die sich auch mit dem Verhalten anderer Modelle mit gleichem Chromophor befassen.

¹⁰⁾ Die Verbindungen **46** und **48** wurden im Zusammenhang mit der Photochemie der Epoxy-enone vom Jonontypus [5] untersucht. Über die Ergebnisse dieser Arbeiten soll später berichtet werden [19].

Schema 15



Experimenteller Teil

Allgemeine Bedingungen. – (Vgl. (20). Bei den Bestrahlungen kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: *Lampe A*: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15132 der *Quarzlampen GmbH*, Hanau; *Lampe B*: 125 W Hg-Mitteldruckbrenner (*Philips*). *Versuchsanordnung I*. Die Proben wurden in Ampullen in äquidistanter Anordnung zur Lichtquelle bestrahlt, wobei mit Hilfe eines Magneten gerührt wurde. *Versuchsanordnung II*. Die Lampe befand sich in einem wassergekühlten Lampenschacht, der zentral in die Photolyselösung getaucht wurde. *Versuchsanordnung III*. Die Substratlösung wurde in einem NMR.-Messrohr (100proz. UV.-Transmission oberhalb $\lambda = 248$ nm) in äquidistanter Anordnung zur Lampe A bestrahlt. *Versuchsanordnung IV*. Die Photolyselösung wurde in einem NMR.-Messrohr (100proz. UV.-Transmission oberhalb $\lambda = 300$ nm) bestrahlt, das direkt an einem wassergekühlten Lampenschacht (*Lampe B*, *Filter A*) aufgeklebt war. Folgende Lichtfilter wurden verwendet: *Filter A*: Eine Lösung von 750 g Natriumbromid und 8 g Bleinitrat in 1 l Wasser ($\lambda \geq 347$ nm). *Filter B*: Aceton ($\lambda \geq 320$ nm). Für die Photolysen unter O_2 -Ausschluss wurden die Lösungen nach 3fachem Gefrier-Tau-Zyklus bei 10^{-5} Torr abgeschmolzen. Der Verlauf der Photolysen wurde gas-chromatographisch (GC.-Analyse; 11% QF-1, 155°) sowie dünn-schicht-chromatographisch (DC.) verfolgt. Bei der ^1H -NMR.-spektroskopischen Kontrolle der Bestrahlungen kam ein *Varian T-60* NMR.-Spektrometer (60 MHz) zur Verwendung.

1. Herstellung des Epoxy-enons 1. – 1.1. (E)-5-Isopropyl-6-methyl-hepta-3,5-dien-2-on [7], Sdp. 105–107°/10 Torr. – MS.: 166 (13, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$), 151 (75), 148 (17), 133 (52), 123 (46), 109 (21), 107 (12), 105 (13), 93 (13), 91 (19), 81 (38), 79 (15), 77 (17), 69 (12), 67 (15), 65 (12), 55 (19), 53 (15), 43 (100), 41 (37), 39 (23). – IR.: 3030 w S, 2960 s, 2930 s, 2870 m, 1693 s, 1672 s, 1655 m S, 1605 s, 1584 s, 1460 m, 1425 m S, 1386 m, 1360 s, 1340 w S, 1310 m, 1300 m, 1285 m, 1250 s, 1240 w S, 1173 m, 1130 w, 1108 w, 1085 w, 1068 w, 1030 w, 1020 w S, 980 m, 910 w. – ^1H -NMR.:

1,11 (*d*, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$); 1,87, 1,89 (*2s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $3\text{H}-\text{C}(7)$); 2,21 (*s*, $3\text{H}-\text{C}(1)$); 2,98 (*Septett*, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$); 6,60 (*AB*-System, *A*-Teil bei 6,03, *B*-Teil bei 7,17, $J = 16$, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$).

1.2. (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-5,6-epoxy-hept-3-en-2-on (**1**). Zur eisgekühlten Vorlage von 5,2 g (34,3 mmol) (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-hepta-3,5-dien-2-on in 200 ml Methylenchlorid und 100 ml 0,5*M* Natriumhydrogencarbonatlösung wurde unter starkem Rühren die Lösung von 7,3 g (37,8 mmol) 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 150 ml Methylenchlorid getropft. Nach 1 Std. entfernte man das Eisbad und rührte 1 Std. bei RT. Die organische Phase wurde abgetrennt, 2mal mit 2*N* Natronlauge, dann mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die SC des Rohproduktes (5,9 g) an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 ergab 5,6 g (90%) Epoxid **1** vom Sdp. $50^\circ/0,1$ Torr und Smp. $37-38^\circ$ (aus der Schmelze). – MS.: 182 (<1, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 167 (<1), 139 (5), 124 (15), 109 (100), 81 (21), 79 (11), 53 (9), 43 (64), 41 (16), 39 (9). – IR.: 3040 *w* S, 3000 *m*, 2925 *m*, 2870 *m*, 1698 *s*, 1685 *s* S, 1680 *s*, 1625 *s*, 1462 *m*, 1422 *m*, 1402 *m*, 1388 *m*, 1380 *m*, 1369 *s*, 1360 *s*, 1320 *w*, 1294 *s*, 1262 *m*, 1255 *m*, 1233 *m*, 1200 *w*, 1168 *m*, 1120 *m*, 1084 *m*, 1028 *m*, 982 *s*, 960 *w*, 935 *w*, 910 *w* S, 902 *m*, 870 *m*, 693 *m*. – $^1\text{H-NMR}$.: 0,83, 1,10 (*2d*, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$); 1,17, 1,42 (*2s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $3\text{H}-\text{C}(7)$); 1,64–1,96 (quintettartiges *m*, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$); 2,21 (*s*, $3\text{H}-\text{C}(1)$); 6,48 (*AB*-System, *A*-Teil bei 6,18, *B*-Teil bei 6,79, $J = 16$, $\text{H}-\text{C}(3)$ und $\text{H}-\text{C}(4)$). – $^{13}\text{C-NMR}$.: 18,51, 18,61 (*2 q*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$); 20,01, 21,18 (*2 q*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{C}(7)$); 28,24 (*q*, $\text{C}(1)$); 31,37 (*d*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$), 65,16, 71,8 (*2s*, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(6)$, oder *vice versa*); 132,75, 140,73 (*2d*, $\text{C}(3)$ und $\text{C}(4)$ oder *vice versa*); 197,03 (*s*, $\text{C}(2)$). – UV.: 231 (12300), 332 (43).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,25 H 9,92%

2. Photolysen von (*E*)-5-Isopropyl-6-methyl-5,6-epoxy-hept-3-en-2-on (**1**). – 2.1.

Photolysen mit Licht von $\lambda = 254$ nm. 2.1.1. Bestrahlung von **1** in *n*-Pentan (Versuchsordnung II; Quarz). 2 g (11 mmol) **1** wurden in 150 ml *n*-Pentan gelöst und mit der Lampe A unter Argon bestrahlt. Nach 7 Std. wurde die Bestrahlung bei einem Eduktumsatz von 94% abgebrochen. Beim Einengen des Reaktionsgutes (*Vigreux*-Kolonnen, Normaldruck) fiel als Rückstand ein gelbes Öl an, das dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge zu 40% den Enoläther **2** enthielt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 in 10 Fraktionen aufgetrennt. Die Auswaage und die GC-Analyse dieser Fraktionen ergaben folgende Produktanteile: 2% Furan **7**, 8% Allenylketon **8**, 1% enolisierter Diketon **6**, 6% Edukt **1**, 2% Cyclopropen **9**, 38% 1,3-Diketon **10**¹¹), 3% Lacton **11**, 6% (*E*)-Enon **4**, 7% (*Z*)-Enon **5** sowie 10% unbekanntes Gemisch; 13% des Rohproduktes, vermutlich Polymere, wurden bei der GC-Analyse nicht erfasst.

2-Isopropyl-5-methyl-furan (**7**) [8]. – IR.: 3105 *w*, 2963 *s*, 2935 *s* S, 2920 *s*, 2910 *s* S, 2875 *s*, 1614 *m*, 1560 *s*, 1540 *m* S, 1470 *s*, 1460 *m*, 1450 *m*, 1435 *m*, 1385 *s*, 1370 *m*, 1360 *m*, 1320 *w*, 1315 *w*, 1309 *w*, 1238 *w*, 1222 *s*, 1195 *m*, 1146 *m*, 1112 *w*, 1080 *m*, 1060 *m*, 1021 *s*, 994 *w*, 960 *m*, 942 *s*, 695 *w*. – $^{13}\text{C-NMR}$.: 13,48 (*q*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)$); 21,23 (*2q*, überlagert, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(2)$); 27,78 (*d*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(2)$); 102,99, 105,48 (*2d*, $\text{C}(3)$ und $\text{C}(4)$, oder *vice versa*); 149,81, 159,93 (*2s*, $\text{C}(2)$ und $\text{C}(5)$ oder *vice versa*). – UV.: 220 (2900).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,75% Gef. C 77,25 H 9,79%

6-Methyl-hepta-3,4-dien-2-on (**8**), Sdp. $40^\circ/0,08$ Torr. – MS.: 124 (26, M^+ , $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$), 109 (59), 82 (10), 81 (18), 79 (12), 67 (11), 53 (14), 43 (100), 41 (24), 39 (27). – IR.: 3010 *w* S, 2968 *s*, 2935 *m*, 2917 *m* S, 2878 *m*, 1944 *s*, 1686 *s*, 1469 *m*, 1462 *m*, 1455 *m* S, 1433 *m*, 1405 *m* S, 1397 *m*, 1380 *m*, 1367 *m* S, 1360 *s*, 1321 *w*, 1300 *m*, 1278 *m*, 1230 *s*, 1163 *m*, 1120 *w*, 1106 *w*, 1095 *w*, 1064 *w*, 1021 *m*, 999 *m*, 966 *w*, 940 *w*, 923 *w*, 884 *s*, 644 *w*. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,11 (*2d*, überlagert, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $3\text{H}-\text{C}(7)$); 2,22 (*s*, $3\text{H}-\text{C}(1)$); 2,48 (*d* × *Septett*, $J_1 = 7$, $J_2 = 3$, $\text{H}-\text{C}(5)$); 5,65 (*d*, $J = 6$, $\text{H}-\text{C}(3)$); 5,54–5,83 (stark strukturiertes *m*, $\text{H}-\text{C}(5)$). – UV.: 219 (9600).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (124,18) Ber. C 77,37 H 9,74% Gef. C 77,20 H 9,82%

3-(2,3-Dimethylbut-1-enyl)-penta-2,4-dion (**6**). – MS.: 182 (29, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 167 (5), 164 (15), 149 (25), 140 (30), 139 (50), 125 (40), 122 (23), 121 (19), 107 (20), 97 (20), 55 (15), 43 (100). – IR.: 3005 *w* S, 2962 *s*, 2940 *m* S, 2900 *m* S, 2877 *m*, 1705 *m*, 1605 *s* br., 1470 *m*, 1423 *m*, 1400 *m*, 1384 *m*, 1362 *m*, 1359 *m* S, 1310 *m*, 1297 *m* S, 1280 *m* br. S, 1210 *w* S, 1078 *w*, 1022 *w*, 980 *m* S, 966 *m*, 919 *m*, 897 *w*, 888 *w*, 849 *w*. – $^1\text{H-NMR}$.: 1,08 (*2d*, überlagert, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3')$, $3\text{H}-\text{C}(4')$); 1,53 (*d*, $J = 2$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$); 1,95 (*2s*, überlagert, $3\text{H}-\text{C}(1)$, $3\text{H}-\text{C}(5)$); 2,22–2,58 (*m*, $J = 7$,

¹¹) Das 1,3-Diketon **10** stellt das Hydrolyseprodukt des Enoläthers **2** dar.

H-C(3'); 5,79 (br. s, $w_{1/2} = 4$, H-C(1')); 16,12 (s, O-H...O der Enolform des β -Diketons). - UV. (Äthanol): 217 (5959), 290 (8500); nach Zugabe von Spuren wässriger Kalilauge: 246 (5490), 316 (16000).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,36 H 10,05%

(2-Isopropyl-cycloprop-2-enyl)methylketon (9). 9 erwies sich als instabil (Harzbildung) und konnte nur in 90proz. Reinheit erhalten werden. - MS.: 124 (8, M^+ , $C_8H_{12}O$), 109 (32), 87 (100), 79 (46), 65 (11), 55 (14), 53 (42), 43 (54), 41 (38), 39 (23). - IR.: 3150 w, 3005 w S, 2970 s, 2938 m, 2915 m S, 2875 m, 1798 w, 1690 s, 1468 m, 1461 m, 1450 m S, 1422 m, 1386 m, 1369 m, 1357 s, 1342 m S, 1310 w, 1303 w, 1240 s, 1180 s, 1120 w, 1095 w, 1068 w, 1029 m, 987 w, 966 m, 943 m, 712 m, 708 m S, 663 w. - 1H -NMR.: 1,18 (d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(2')$); 1,87 (s, H_3C-CO); 2,27 (d, $J = 1,5$, H-C(1')); 2,63-2,98 (m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(2')$), zusätzliche Feinaufspaltung durch weitreichende Kopplung mit H-C(3'), $J = 1$); 6,28 ($d \times d$, $J_1 = 1,5$, $J_2 = 1$, H-C(3')); die Einstrahlung bei 2,27 führt das Signal bei 6,28 in ein d ($J = 1,5$) über; strahlt man bei 6,28 ein, so entsteht aus dem d bei 2,27 ein s. - UV.: Endabsorption bis 240.

4-Isopropyl-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuran-2-on (11). - MS.: 154 (2, M^+ , $C_9H_{14}O_2$), 139 (56), 112 (46), 111 (94), 96 (11), 83 (10), 81 (18), 67 (21), 55 (10), 53 (20), 43 (100), 41 (20), 39 (16). - IR.: 2970 s, 2952 m, 2902 w, 2875 m, 1762 s, 1638 m, 1465 m, 1387 m, 1370 m, 1350 w, 1283 m, 1249 s, 1200 m S, 1185 m, 1147 s, 1088 w, 1040 m, 982 s, 941 s, 893 m, 866 s, 689 m. - 1H -NMR.: 1,25 (d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(4)$); 1,49 (s, $2H_3C-C(5)$); 2,34-2,67 (septettartiges m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(4)$); 5,64 (s, H-C(3)). - UV. (Mittel zweier Messungen): 206 (16800).

$C_9H_{14}O_2$ (154,21) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,04 H 9,18%

(E)-5-Isopropyl-5-methyl-hept-3-en-2,6-dion (4), Sdp. 65-70°/0,008 Torr. - MS.: 140 (33, M^+ - 42), 125 (42), 111 (12), 107 (12), 97 (17), 83 (10), 55 (40), 43 (100), 41 (17). - IR.: 3045 w, 2970 s, 2940 m, 2900 m S, 2880 m, 1705 s, 1680 s, 1620 s, 1470 m, 1460 m S, 1424 m, 1398 m, 1381 m, 1374 m, 1360 s, 1315 w, 1293 m, 1273 m S, 1259 s, 1238 m, 1220 m, 1195 m S, 1178 m, 1130 w, 1110 m, 1095 w S, 1085 w, 1073 w, 1055 w, 1023 w, 993 s, 964 w, 958 s S, 922 w, 898 w. - 1H -NMR.: 0,84, 0,88 (2d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 1,18 (s, $H_3C-C(5)$); 2,04-2,44 (m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 2,12, 2,22 (2s, 3H-C(7), und 3H-C(1), oder *vice versa*); 6,41 (AB-System, A-Teil bei 5,99, B-Teil bei 6,82, $J = 16$, H-C(3) und H-C(4), oder *vice versa*). - UV.: 232 (10540), 295 (690).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,37 H 10,00%

(Z)-5-Isopropyl-5-methyl-hept-3-en-2,6-dion (5), Sdp. 70°/0,008 Torr. - MS.: 140 (47, M^+ - 42), 125 (60), 107 (15), 97 (24), 83 (10), 55, (12), 43 (100), 41 (15). - IR.: 3025 m S, 3010 m S, 2975 s, 2940 m, 2885 m, 1705 s, 1612 m, 1469 m, 1418 m, 1395 m, 1376 m, 1370 m S, 1357 s, 1268 w, 1223 m, 1215 m, 1183 s, 1148 m, 1139 m, 1108 m, 1086 w, 1068 w, 1054 w, 1034 w S, 1024 w, 1010 w, 979 m, 699 m. - 1H -NMR.: 0,90, 0,91 (2d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 1,30 (s, $H_3C-C(5)$); 1,72-2,03 (septettartiges m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 2,10, 2,14 (2s, 3H-C(1) und 3H-C(7), oder *vice versa*); 6,01 (AB-System, A-Teil 5,88, B-Teil bei 6,14, $J = 12$, H-C(3) und H-C(4), oder *vice versa*). - UV.: 226 (5900), Endabsorption bis 390: 275 (484), 285 (393), 295 (333), 305 (242), 315 (121).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,38 H 10,00%

2.1.2. 2 g (11 mmol) 1 wurden in 200 ml *n*-Pentan gelöst und unter Argon mit der Lampe A 8 Std. bestrahlt (Eduktumsatz: 89%). Das Rohprodukt wurde an 200 g Al_2O_3 (basisch, *Woelm*) der Aktivitätsstufe II in Benzol/Essigester 40:1 in 5 Fraktionen aufgetrennt. Aus der Fraktion 1 wurden bei der Destillation (45°/0,01 Torr) 687 mg (34%) 2 erhalten. Die Auswaage und GC.-Analyse der einzelnen Fraktionen ergab folgende Produktverteilung: 34% Enoläther 2, 2% Cyclopropan 9, 11% Edukt 1, 6% 1,4-Diketon 10, 4% (E)-Enon 4, 2% Lacton 11, 3% $\alpha,\beta;\gamma,\delta$ -ungesättigtes Keton 13, 2% kreuzkonjugiertes Keton 12 und 7% nicht identifiziertes Gemisch; 29% des Rohproduktes stellen vermutlich Polymere dar, die analytisch nicht erfasst wurden.

5-Isopropyl-7-methyl-6-oxa-octa-4,7-dien-2-on (2), Sdp. 45°/0,1 Torr. - MS.: 182 (7, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 167 (0,5), 149 (1,5), 139 (28), 124 (26), 121 (10), 109 (29), 99 (23), 97 (10), 81 (14), 55 (12), 43 (100), 41 (21), 39 (14). - IR.: 3120 w, 3070 w S, 2970 s, 2930 m, 2880 m, 1725 s, 1670 m, 1636 m, 1473 m, 1450 m, 1430 m, 1398 m, 1389 m, 1367 m S, 1360 s, 1316 w, 1260 s, 1192 m, 1163 s, 1132 s, 1106 m, 1067 m S, 1060 m, 1029 w, 998 w, 975 w S, 969 w, 929 w, 911 w. - 1H -NMR.: 1,10 (d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 1,90 (s, 3H-C(8)); 2,08 (s, 3H-C(1)); 2,28-2,62 (m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$, mit Feinaufspaltung durch Kopplung mit H-C(4), $J = 1$); 3,01 (zum d entartetes AB-System, $J = 7$, 2H-C(3)); 3,87 (s, 2H-C(8)); 5,16 (t, $J = 7$, H-C(4), mit Feinaufspaltung durch

Kopplung mit $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $J = 1$); strahlt man bei 2,4 ein, so wird die Kopplung $J = 1$ des Signals bei 5,16 gelöscht, die Einstrahlung bei 3,0 vereinfacht das Signal bei 5,16 zu einem fein aufgespaltenen s ; durch Einstrahlung bei 5,16 geht das d bei 3,00 in ein Signal mit AB -Charakter über (A -Teil bei 2,93, B -Teil bei 3,05, $J = 10$). – ^{13}C -NMR.: 20,02, 20,68 (2 überlagerte Signale); 29,33 (4g, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$, $\text{C}(1)$); 31,09 (d , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(5)$); 40,24 (t , $\text{C}(3)$); 85,02 (t , $\text{C}(8)$); 105,53 (d , $\text{C}-\text{C}(4)$); 156,56, 158,42 (2s, $\text{C}(5)$ und $\text{C}(7)$); 205,28(s, $\text{C}(2)$). – UV.: 280 (265).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,26 H 9,85%

6-Isopropyl-3,6-dimethyl-cyclohexa-2,4-dien-1-on (**13**), Sdp. $65^\circ/0,03$ Torr. – MS.: 164 (21, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$), 149 (13), 123 (11), 122 (100), 121 (21), 107 (37), 105 (10), 91 (13), 79 (11), 77 (13), 43 (12), 41 (12), 39 (10). – IR.: 3040m, 2975s, 2940m, 2930m S, 2910m S, 2882m, 1666s, 1648s, 1580m, 1473m S, 1464m, 1448m, 1419m, 1392m, 1384m, 1376m, 1364m, 1321m, 1270m, 1203m, 1177w, 1165m, 1140w, 1096w, 1062m, 1039m, 1018w, 964w, 936w, 900w, 873m, 846w, 690w, 666w. – ^1H -NMR.: 0,71, 0,95 (2d, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(6)$); 1,08 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,96–2,22 (m, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(6)$); 2,07 (dublettartiges m, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 5,75 (singulettartiges m, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 6,16 (AB -System, A -Teil bei 6,07, B -Teil bei 6,23, $J = 10$, $\text{H}-\text{C}(4)$ und $\text{H}-\text{C}(5)$, der A -Teil ist zusätzlich aufgespalten durch Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(2)$, $J = 1,5$). – UV.: 295 (5590).

4-Isopropyl-3,4-dimethyl-cyclohexa-2,5-dien-1-on (**12**), Sdp. $70^\circ/0,03$ Torr. – MS.: 164 (7, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$), 149 (3), 122 (100), 121 (18), 107 (61), 91 (10), 77 (11), 43 (14), 41 (11). – IR.: 3040m, 2978s, 2939m, 2910m S, 2883m, 1670s, 1637s, 1612m, 1461m, 1445m, 1410m, 1395m, 1384m, 1378m, 1337m, 1320w, 1287m, 1236m, 1185w, 1172w, 1150m, 1100w, 1064m, 1033w, 1010w, 950w, 921w, 894m, 888m, 713w, 690w, 669w S, 660w. – ^1H -NMR.: 0,69, 1,10 (2 d, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(4)$); 1,28 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4)$); 1,80–2,17 (m, $J = 7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(4)$); 1,96 (dublettartiges Signal, $w_{1/2} = 3$, $J = 1$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(3)$); 5,94–6,04 (m, $w_{1/2} = 4$, $\text{H}-\text{C}(2)$); 6,44 (AB -System, A -Teil bei 6,17, B -Teil bei 6,70, $J = 10$, $\text{H}-\text{C}(6)$ und $\text{H}-\text{C}(5)$, der A -Teil wird zusätzlich durch Kopplung mit $\text{H}-\text{C}(2)$ aufgespalten, $J = 1,5$). – UV.: 230 (16670).

2.1.3. Versuch zur Sauerstoffabhängigkeit der Produktverteilung bei der Photolyse von **1** (Versuchsanordnung I). 4 ml einer 0,055M n -Pentanlösung von **1** wurden unter O_2 in Quarz parallel zu 4 ml einer 0,055M entgasten n -Pentanlösung von **1** mit der Lampe A 240 Min. bestrahlt. Die GC.-Analyse der unter Argon eingedampften Photolyselösung der entgasten Probe ergab (Eduktumsatz: 90%): 54% **2**, 7% **3**, 7% **4**, 6% **5** und 15% **8**. Das Reaktionsgut der unter O_2 durchgeführten Bestrahlung bestand aus (Eduktumsatz: 83%): 51% **2**, 5% **4**, 5% **5**, 14% **8** und 6% Lacton **11** (IR.-Spektrum: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1760 cm^{-1}).

2.1.4. Bestrahlung einer 22proz. Lösung von **1** in Acetonitril- d_3 (Eduktumsatz: 98%). 98 mg (0,54 mmol) **1** wurden in 349 mg CD_3CN gelöst und 270 Min. in der Versuchsanordnung III bestrahlt. Die Integration über das Signal der Methyliden-Wasserstoffatome bei 3,87 ppm ergab für **2** eine Ausbeute von 41% und die GC.-Analyse des eingegangenen Reaktionsgutes eine Produktverteilung von 40% **2**, 3% **3**, 18% **4**, 16% **5** und 8% **8**.

2.1.5. Bestrahlung von **1** in Äthanol. (Versuchsanordnung I, Lampe A). Die Photolyse von 50 mg (0,27 mmol) **1** in 5 ml Äthanol unter Argon hinter Quarz lieferte nach 90 Min. bei einem Eduktumsatz von 96% gemäss GC.-Analyse 51% **2**, 8% **3**, 13% **4**, 14% **5** und 8% **8**.

2.1.6. Bestrahlung von **1** in Aceton. (Versuchsanordnung I, Lampe A, Quarz). Die 0,055M Acetonlösung von **1** wies nach 90 Min. einen Eduktumsatz von 87% auf. Der GC.-Analyse zufolge lagen in der Lösung 40% **2**, 4% **3**, 22% **4**, 14% **5** und 7% **8** vor.

2.1.7. Bestrahlung von **1** in Toluol. (Versuchsanordnung I, Lampe A, Quarz). Die 0,055M Toluollösung von **1** wies nach 180 Min. einen Eduktumsatz von 88% auf. Produktverteilung (GC.-Analyse): 12% **2**, 5% **3**, 38% **4**, 34% **5** und 5% **8**.

2.2. Photolysen mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm. 2.2.1. Bestrahlung von **1** in n -Pentan. (Versuchsanordnung II, Pyrex). 2 g (11 mmol) **1** wurden in 200 ml n -Pentan mit der Lampe B 150 Min. unter Argon bestrahlt (Eduktumsatz: 84%). Nach dem Einengen (Vigreux-Kolonnen, Normaldruck) wurde das Rohprodukt an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 in 13 Fraktionen aufgetrennt. Die Auswaage und GC.-Analyse der Mischfraktionen ergaben folgende Produktverteilung: 2% Furan **7**, 6% Acetyl-dihydrofuran **3**, 16% Edukt **1**, 1% Diacetylcyclopropan **15**, 0,5% 1,4-Diketon **10**, 7% Lacton **11**, 32% (Z)-Enon **5**, 15% (E)-Enon **4**, 2% Allenylalkohol **14** und 10% eines komplexen, nicht identifizierten Gemisches.

(4-Isopropyl-5,5-dimethyl-2,5-dihydrofuranyl)methylketon (**3**). - MS.: 182 (5, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 180 (5), 167 (5), 165 (13), 140 (12), 139 (95), 121 (11), 111 (10), 109 (11), 97 (100), 95 (10), 81 (11), 79 (10), 69 (18), 67 (13), 55 (16), 43 (95), 41 (32), 39 (12). - IR.: 2970 s, 2930 m, 2900 m s, 2872 m, 1720 s, 1466 m, 1420 m, 1389 m, 1380 m, 1368 m s, 1363 m, 1355 m, 1302 w, 1285 w, 1217 m, 1183 m, 1160 m, 1098 s, 1050 m, 1020 w, 998 w, 960 w, 950 w, 879 w, 855 m, 837 m, 670 w. - 1H -NMR.: 1,15 (d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(4')$); 1,31, 1,42 (2 s, 2 $H_3C-C(5')$); 2,06-2,38 (m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(4')$), fein strukturiert durch Kopplung mit $H-C(3')$, $J = 1$); 2,11 (s, H_3C-CO); 4,77-4,84 (m, $w_{1/2} = 4$, $H-C(3')$); 5,34 (singulettartiges Signal mit Feinaufspaltung, $w_{1/2} = 4$, $H-C(2')$). - UV.: 216 (4900), 293 (202).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,56 H 9,99%

trans-(3-Acetyl-2-isopropyl-2-methylcyclopropyl)methylketon (**15**). - MS.: 182 (1,5, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 167 (2), 164 (3), 149 (4), 140 (22), 139 (41), 125 (292), 121 (10), 107 (13), 97 (40), 55 (15), 43 (100), 41 (21), 39 (11). - IR.: 3015 w s, 2995 w, 2960 s, 2928 m, 2870 m, 1693 s, 1462 m, 1450 m, 1417 m, 1388 m, 1382 m, 1365 s, 1357 s, 1336 m, 1243 s, 1230 m s, 1167 s, 1118 w, 1087 w, 1070 m, 1030 w, 977 m, 950 m, 926 w, 892 w, 875 w, 852 w. - 1H -NMR.: 0,79, 1,02 (2 d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(2')$); 1,01 (s, $H_3C-C(2')$); 1,57-1,99 (m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(2')$); 2,19, 2,24 (2 s, 2 H_3C-CO); 2,52 (2 s, überlagert, $H-C(1')$ und $H-C(3')$). - UV.: 288 (112).

6-Hydroxy-5-isopropyl-6-methyl-hepta-3,4-dien-2-on (**14**). - MS.: 182 (2, M^+ , $C_{11}H_{18}O_2$), 167 (18), 149 (3), 139 (11), 124 (29), 109 (50), 107 (12), 81 (15), 59 (48), 43 (100), 41 (12). - IR.: 3600 w, 3420 m br., 2968 s, 2930 m, 2910 m s, 2895 w s, 2875 m, 1939 s, 1680 s, 1464 m, 1422 m s, 1406 m, 1387 m, 1369 s, 1360 s s, 1323 m, 1232 s, 1200 m, 1171 m s, 1168 m, 1135 m s, 1115 m s, 1065 w, 1035 w, 1021 w, 1000 w, 952 m, 888 m. - 1H -NMR.: 1,14, 1,18 (2 d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 1,42 (2 s, überlagert, $H_3C-C(6)$, 3 $H-C(7)$); 2,19 (s, 3 $H-C(1)$); 2,44-2,76 (septettartiges m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 2,94 (br. s, $HO-C(6)$); 5,80 (s, $H-C(3)$). - 1H -NMR. (Benzol- d_6): 1,00, 1,01 (2 d, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 1,19, 1,20 (2 s, $H_3C-C(6)$, 3 $H-C(7)$); 2,02 (s, 3 $H-C(1)$); 2,21-2,52 (septettartiges m, $J = 7$, $(CH_3)_2CH-C(5)$); 5,87 (s, $H-C(3)$). - UV.: 225 (13900).

$C_{11}H_{18}O_2$ (182,25) Ber. C 72,41 H 9,96% Gef. C 71,71 H 9,91%

2.2.2. Versuch zur Sauerstoffabhängigkeit der Produktverteilung bei der Photolyse von **1**. (Versuchs-anordnung I). 4 ml einer 0,055 M n-Pentanlösung von **1** wurden unter O_2 hinter Pyrex parallel zu 4 ml einer 0,055 M entgasten n-Pentanlösung von **1** mit der Lampe B 240 Min. bestrahlt. Die GC.-Analyse der unter Argon eingedampften, zuvor entgasten Photolyselösung ergab 14% Edukt **1**, 1% **2**, 12% **3**, 26% **4**, 42% **5** und 2% **14**. Das Photolysegemisch der unter O_2 durchgeführten Bestrahlung enthielt bei nahezu gleichem Eduktumsatz (GC.-Analyse): 18% Edukt **1**, <1% **2**, 4% **3**, 24% **4**, 43% **5**, 7% Lacton **11** und 2% **14**.

2.3. Photolysen von **1** in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 320$ nm. Es wurden Proben zu je 2 ml in der Versuchsanordnung I (Lampe B, Filter B) bestrahlt.

2.3.1. Die 0,055 M n-Pentanlösung von **1** wies nach 240 Min. einen Eduktumsatz von 93% auf. Die GC.-Analyse ergab folgende Produktverteilung: 1% **2**, 17% **3**, 32% **4**, 48% **5** und 2% **14**.

2.3.2. Sensibilisierungsversuch. Die Pentanlösung, 0,055 M an **1** und 0,063 M an Acetophenon, zeigte nach 360 Min. einen Umsatz von **1** von 93%. Die Produktverteilung war fast gleich wie in 2.3.1. (GC.-Analyse).

2.3.3. Löschversuch. Die Pentanlösung, 0,055 M an **1** und 0,055 M an Naphthalin, zeigte nach 360 Min. einen Umsatz von 94%. Produktverteilung nahezu gleich wie bei 2.3.1. (GC.-Analyse).

2.4. Photolysen mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (Versuchs-anordnung I, Pyrex, Filter A, Lampe B).

2.4.1. Bestrahlung von **1** in n-Pentan. Die Photolyse von 50 mg (0,27 mmol) **1** in 5 ml n-Pentan unter Argon ergab nach 6 Std. einen Eduktumsatz von 79%. Produktverteilung (GC.-Analyse): 15% **3**, 34% **4**, 45% **5** und 2% **14**.

2.4.2. Bestrahlung von **1** in Acetonitril- d_3 (Eduktumsatz: 90%). 110 mg (0,6 mmol) **1** wurden in 416 mg CD_3CN gelöst und die 21proz. Lösung 5 Std. in der Versuchsanordnung IV bestrahlt. Die GC.- und 1H -NMR.-Analysen ergaben: 9% Edukt **1**, 9% **3**, 45% **4** und 22% **5**.

2.4.3. Bestrahlung von **1** in Äthanol. Die Photolyse von 50 mg (0,27 mmol) **1** in 5 ml Äthanol unter Argon führte nach 8 Std. zu einem Eduktumsatz von 79%. Produktverteilung (GC.-Analyse): 6% **3**, 54% **4** und 38% **5**.

3. Photolyse von 5 bzw. 4. - 3.1. Bestrahlung von **5** in n-Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Versuchs-anordnung II, Quarz). 335 mg (1,8 mmol) **5** wurden in 50 ml n-Pentan gelöst und mit

der Lampe A bestrahlt. Nach 90 Min. war die Produktverteilung: 45% **4**, 43% **5**, 7% **6**, 1% **15** und 3% **16** (GC.-Analyse). Bei einem Eduktumsatz von 94% wurde die Bestrahlung nach 9 Std. abgebrochen, und die Photolyselösung über eine *Vigreux*-Kolonne (Normaldruck) eingengt. Die SC. an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 lieferte 10 Fraktionen, die der Auswaage und GC.-Analyse zufolge folgende Verteilung ergaben: 5% **4**, 6% **5**, 19% **6**, 8% **15**, 11% **16**, sowie 32% eines komplexen, nicht untersuchten Gemisches. 19% des Rohprodukts, vermutlich Polymere, wurden bei der GC. nicht erfasst.

3,5,6-Trimethyl-hept-4-en-2-on (16). – MS.: 154 (**4**, M^+ , $C_{10}H_{18}O$), 136 (**20**), 121 (**1**), 111 (**87**), 83 (**10**), 69 (**100**), 55 (**59**), 43 (**41**), 41 (**44**). – IR.: 3005 *m* S, 2965 *s*, 2933 *s*, 2900 *m* S, 2875 *m*, 1720 *s*, 1463 *m* S, 1458 *m*, 1435 *m* br. S, 1386 *m* S, 1381 *m*, 1375 *m*, 1362 *m* S, 1355 *s*, 1308 *w*, 1255 *w*, 1215 *w*, 1170 *m*, 1094 *w*, 1065 *w*, 1052 *m*, 995 *w*, 945 *w*, 920 *w*, 862 *m*. – 1H -NMR.: 1,02 (*2d*, überlagert, $J = 7$, 3 H—C(7), H_3C —C(6)); 1,07 (*d*, $J = 7$, H_3C —C(3)); 1,68 (*d*, $J = 2$, H_3C —C(5)); 2,10–2,46 (quintettartiges *m*, H—C(6)); 3,14–3,36 (*m*, H—C(3)); 5,01 (*d*, $J = 10$, H—C(4), mit zusätzlicher Feinaufspaltung durch Kopplung mit H_3C —C(5)); strahlt man bei 1,68 ein, so wird die Feinaufspaltung des Signals bei 5,01 gelöscht, die Einstrahlung bei 3,25 führt das dublettartige Signal bei 5,01 in ein breites, fein strukturiertes *s* und das *d* bei 1,07 in ein *s* über, durch Einstrahlung bei 5,01 geht das *d* bei 1,68 in ein *s* über. – UV.: 280 (Schulter, 175), 287 (197), 294 (202), 303 (Schulter, 168), 314 (Schulter, 88).

3.2. Bestrahlung von 4 in n-Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Versuchsordnung I, Quarz). 25 mg (0,14 mmol) **4** wurden in 2,5 ml *n*-Pentan gelöst und 360 Min. bis zu einem Eduktumsatz von 90% mit der Lampe A bestrahlt. Die GC.-Analyse zeigte einen zu 3.1. analogen Reaktionsverlauf. Produktverteilung: 9% **4**, 10% **5**, 31% **6**, 10% **15** und 21% **16**.

3.3. Bestrahlung von 4 in Aceton mit Licht von $\lambda = 254$ nm (Versuchsordnung I, Quarz). 50 mg (0,27 mmol) **4** wurden in 5 ml Aceton gelöst und 8 Std. mit der Lampe A bestrahlt. Die GC.-Analyse der eingedampften Photolyselösung ergab 46% **4**, 23% **5**, 10% **6**, 2% **15** und 15% **16**.

3.4. Bestrahlung von 4 bzw. 5 in n-Pentan mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Versuchsordnung I, Pyrex). 2,5 ml einer 0,055 *M* *n*-Pentanlösung von **4** wurden parallel zu 2,5 ml einer 0,055 *M* *n*-Pentanlösung von **5** 5 Std. bestrahlt. Die GC.-Analyse zeigte für beide Proben einen identischen Reaktionsverlauf. Nach 60 Min. lag das (*E*)-Enon **4** zu 35%, das (*Z*)-Enon **5** zu 65% vor. Nach 8 Std. betrug die Produktverteilung 33% **4**, 62% **5** und 5% **15**.

4. Photolysen von 2. – **4.1. Bestrahlung von 2 in n-Pentan mit Licht von $\lambda = 254$ nm** (Versuchsordnung I, Quarz). 50 mg (0,17 mmol) **2** wurden in 5 ml *n*-Pentan gelöst und 6 Std. mit der Lampe A bestrahlt (Eduktumsatz: 18%). Gas-chromatographisch konnte nur ein Photoprodukt **50** (17%) nachgewiesen werden. Versuche zur Isolierung dieser Verbindung führten stets zu Zersetzungsprodukten.

4.2. Versuch zum Nachweis von 50 bei der Photolyse von 1 mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Versuchsordnung I, Pyrex). 1,2 ml einer 0,055 *M* *n*-Pentanlösung von **2** wurden parallel zu 1,2 ml einer 0,055 *M* *n*-Pentanlösung von **1** mit der Lampe B bestrahlt. Nach 60 Min. betrug der Umsatz von **2** 10% und von **1** 95%. Bei der GC.-Analyse der Photolyselösung von **1** konnte **50** nicht nachgewiesen werden.

5. Versuche zur Strukturbelegung der Photoprodukte 2, 3 und 5. – **5.1. Hydrolyse von 2**. **5.1.1.** Die Lösung von 50 mg (0,27 mmol) **2** in 2 ml Äther wurde mit 0,5 ml 10proz. Schwefelsäure versetzt und 15 Std. bei RT. gerührt. Man verdünnte mit Äther und neutralisierte mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Die Aufarbeitung ergab 33 mg des Diketons **10** (100%).

5.1.2. 5 mg (0,027 mmol) **2** wurden mit 150 mg Kieselgel in 4 ml Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 15 Std. bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut zeigte im DC. vier Produkte. Bei der GC.-Analyse wurde als Hauptprodukt das Diketon **10** nachgewiesen.

5.2. Autooxydation von 3. 15 mg (0,082 mmol) **3** wurden 48 Std. in einem neutral gewaschenen Analysenrohr an der Luft stehen gelassen. Neben einem Gemisch aus 8% Edukt **3** und nicht weiter untersuchten Zersetzungsprodukten lag der 1H -NMR.-Spektroskopie zufolge zu 40% das Lacton **11** vor.

5.3. Cyclisierung von 5 zu 12. 115 mg (0,63 mmol) **5** wurden zusammen mit 500 mg Natrium-methylat in 15 ml abs. Methanol während 4 Std. unter Rückfluss gekocht. Man engte ein, gab Wasser hinzu und arbeitete mit Äther auf. Das Rohprodukt wurde bei 70–75%/0,03 Torr destilliert und lieferte 83 mg (81%) des kreuzkonjugierten Sechsringketons **12**.

5.4. *Cyclisierung von 5 zu 13 und 12.* 50 mg (0,27 mmol) **5** wurden mit 500 mg Al_2O_3 (basisch *Woelm*) der Aktivitätsstufe II in 2 ml Benzol/Essigester 40:1 15 Std. bei RT. gerührt. Das DC des Rohproduktes (43 mg) zeigte neben Edukt **5** noch 3 weitere Produkte. Im GC. wurden **13** (40%) und **12** (25%) sowie ein unbekannter Alkohol (20%) isoliert.

6. *Weitere Versuche.* – 6.1. *Thermolyse von 1 bei 150° bzw. 250°.* 20 mg (0,11 mmol) **1** wurden in einem neutral gewaschenen Pyrexrohr unter Argon eingeschmolzen und 2 Std. auf 150° erhitzt, wobei **1** unverändert blieb. Analog wurden 20 mg (0,11 mmol) **1** 1 Std. auf 250° erhitzt, wobei zu 10% Zersetzung (DC.- und GC.-Analyse) auftrat.

6.2. *Behandlung von 1 mit Bortrifluorid-äthylätherat.* Zur Vorlage von 200 mg (1,1 mmol) **1** in 35 mg Benzol wurde bei RT. rasch und unter starkem Rühren die Lösung von 78 mg (0,055 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat in 5 ml Benzol gegeben. Man rührte 10 Min. und versetzte die orange-rote Lösung mit 5 ml Wasser. Das Reaktionsgut wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase aufgearbeitet. Die SC. an Kieselgel in Hexan/Pentan/Äther 1:1:1 lieferte 187 mg (93%) 1,4-Diketon **43**.

(E)-6,6,7-Trimethyl-oct-3-en-2,5-dion (**43**), Sdp. 50°/0,02 Torr. – MS.: 182 (< 1, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), 167 (< 1), 149 (< 1), 140 (< 1), 139 (< 1), 125 (9), 98 (80), 85 (30), 57 (13), 55 (11), 43 (100), 41 (22). – IR.: 3010 w S, 2965 s, 2938 m, 2879 m, 1685 s, 1618 w, 1465 m, 1458 m S, 1444 w, 1422 w, 1398 m, 1384 m, 1372 m, 1360 m, 1288 s, 1263 m, 1244 m, 1169 m, 1150 w, 1101 w, 1078 s, 1040 s, 997 m, 981 s, 915 w, 893 w, 855 w. – $^1\text{H-NMR.}$: 0,85 (2 d, überlagert, $J = 7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$), 3 H–C(8)); 1,08 (s, 2 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,91–2,20 (quintettartiges m, $J = 7$, H–C(7)); 2,33 (s, 3 H–C(1)); 7,04 (A-B-System, A-Teil bei 6,88, B-Teil bei 7,20, $J = 16$, H–C(3) und H–C(4) oder *vice versa*). – UV.: 234 (13000).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (182,25) Ber. C 72,49 H 9,96% Gef. C 72,30 H 9,97%

6.3. *Behandlung von 44 [12] mit Bortrifluorid-äthylätherat.* Zur Vorlage von 200 mg (0,96 mmol) **44** in 40 ml Benzol wurden bei RT. unter starkem Rühren 70 mg (0,5 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat gegeben. Man rührte 10 Min. und versetzte die Lösung mit 5 ml Wasser. Das Reaktionsgut wurde mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes (90°/0,08 Torr) lieferte 93 mg (94%) (E)-Diketon **45** [18].

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: W. Manser) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir Frl. B. Brandenberg und Herrn K. Hillbrunner (Leitung für NMR.-Service: Prof. Dr. J. F. M. Oth). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. J. Seibl aufgenommen. Für die Mithilfe bei der Herstellung von Ausgangsverbindungen danken wir Herrn K. Job.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 89. Mitt.: A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 907 (1976).
- [2] J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 51, 1362 (1968).
- [3] D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger, *Helv.* 55, 852 (1972).
- [4] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 59, 727 (1976).
- [5] B. Frei, B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [6] A. P. Alder & H. R. Wolf, *Helv.* 58, 1048 (1975).
- [7] K. Šestanjić, *Croatica chem. Acta* 34, 211 (1962).
- [8] M. Fétizon & P. Baranger, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 1311.
- [9] W. I. Fanta & W. F. Erman, *J. org. Chemistry* 33, 1656 (1968).
- [10] W. G. Dauben, G. Lodder & J. Ipaktschi, *Topics in Current Chemistry* 54, 73 (1975).
- [11] B. Frei & H. R. Wolf, *Helv.* 59, 82 (1976).
- [12] B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger, *Helv.* 56, 1948 (1973).
- [13] H. Monti & M. Bertrand, *Tetrahedron Letters* 1969, 1235.
- [14] J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger, *Helv.* 57, 2704 (1974).
- [15] C. K. Johnson, B. Dominy & W. Reusch, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3894 (1963).
- [16] T. Tsuchiya, H. Arai & H. Igeta, *Tetrahedron* 29, 2747 (1973); K. B. Tomer, N. Harrit, J. Rosenthal, O. Buchardt, P. L. Kumler & D. Creed, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 7402 (1973).
- [17] M. J. Jorgenson, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6432 (1969).
- [18] W. Skorianetz & G. Ohloff, *Helv.* 59, 1 (1976).
- [19] H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger, in Vorbereitung.
- [20] M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger, *Helv.* 59, 32 (1976).