

62. Photochemie von tricyclischen $\beta, \gamma\text{-}\gamma', \delta'$ -ungesättigten Ketonen

50. Mitteilung über Photoreaktionen

von Kenji Hayakawa und Hans Schmid¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und György Fráter

Socar AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf

(29. XII. 76)

Photochemistry of tricyclic $\beta, \gamma\text{-}\gamma', \delta'$ -unsaturated ketones

Summary

The easily available tricyclic ketone **1** (cf. *Scheme 1*) with a homotwistane skeleton yielded upon direct irradiation the cyclobutanone derivative **3** by a 1,3-acyl shift. Further irradiation converted **3** into the tricyclic hydrocarbon **4**. However, acetone sensitized irradiation of **1** gave the tetracyclic ketone **5** by an oxa-di- π -methane rearrangement. Again with acetone as a sensitizer the ketone **5** was quantitatively converted to the pentacyclic ketone **6**. The conversion **5** \rightarrow **6** represents a novel photochemical 1,4-acyl shift. The possible mechanisms are discussed (see *Scheme 7*). The tricyclic ketone **2** underwent similar types of photoreactions as **1** (*Scheme 2*). Unlike **5** the tetracyclic ketone **9** did not undergo a photochemical 1,4-acyl shift. The epoxides **10** and **14** derived from the ketones **1** and **2**, respectively, underwent a 1,3-acyl shift upon irradiation followed by decarbonylation, and the oxa-di- π -methane rearrangement (*Schemes 3* and *4*). The diketone **18** derived from **1** behaved in the same way (*Scheme 5*). The tetracyclic diketone **21** cyclized very easily to the internal aldol product **22** under the influence of traces of base (*Scheme 5*). Upon irradiation the γ, δ -unsaturated ketone **24** underwent only the *Norrish* type I cleavage to yield the aldehyde **25** (*Scheme 6*).

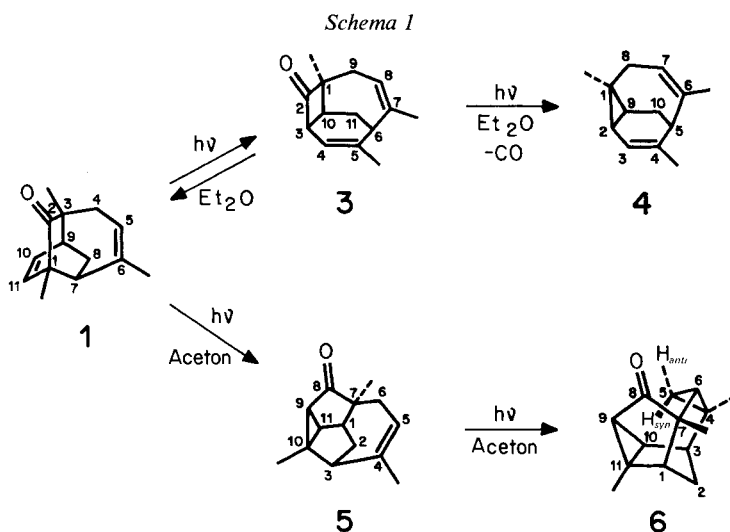
1. Einleitung. – Die tricyclischen Ketone 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]-undeca-5,10-dien-2-on (**1**) und 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]-undeca-5,9-dien-2-on (**2**) [1]²⁾ sind ausgehend von 2,6-Dimethylphenol und 3-Methyl-penta-2,4-

¹⁾ Am 19. XII. 1976 verstorben.

²⁾ In der Mitteilung [1 b] wird das Keton **2** nach IUPAC-Nomenklatur als 2,6,8a-Trimethyl-2,5-methano-1,2,4a,5,8,8a-tetrahydro-1-naphthalinon bezeichnet. In der vorliegenden Mitteilung wird des besseren Vergleiches wegen eine andere, den IUPAC-Regeln ebenfalls entsprechende Nomenklatur gewählt, die sowohl für **1** wie für **2** passt.

dienylbromid *via* interne *Diels-Alder* Reaktionen in einfacher Weise zugänglich geworden. Sie enthalten sowohl die Strukturelemente von β, γ - wie auch von γ, δ -ungesättigten Ketonen. Erstere zeigen vor allem zwei intramolekulare photochemische Reaktionen: a) 1,3-Acyloverlagerung *via* den $^1n\pi^*$ -S₁-Zustand [2]; in gewissen Fällen aber reagieren substituierte β, γ -ungesättigte Ketone offenbar *via* den $^3n\pi^*$ -T₂-Zustand [3]; b) 1,2-Acyloverlagerung (Oxa-di- π -Methan-Umlagerung) *via* den Triplettzustand durch Bestrahlung in Gegenwart eines Triplettensensibilisators [2] [4] [5]. In einigen Fällen sind auch die Bildung von Oxetanen [6] durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition, Decarbonylierungen, (*Z*)/(*E*)-Isomerisierungen – und bei β, γ -ungesättigten Ketonen, die in β -Stellung eine CH-Gruppierung tragen – die Bildung von Cyclobutanolen beobachtet worden [3]. γ, δ -ungesättigte Ketone geben bei Bestrahlung durch interne Cycloadditionen Oxetane [7] oder Isomerisierungsprodukte, die durch interne Rekombination der durch β -Spaltungen primär resultierenden Allyl-Oxallyl-Radikale entstehen [7c] [8]. Aufgrund der vielfältigen photochemischen Reaktionsmöglichkeiten schien uns eine nähere Untersuchung der Photochemie von **1** und **2** von Interesse³⁾.

2. Resultate. – 2.1. *Bestrahlung von 1* (vgl. *Schema 1*). Relativ kurzzeitige Bestrahlung von **1** (vgl. Tab. 1, exper. Teil) in Äther hinter Pyrex mit einer Hochdrucklampe gab in ca. 50% Ausbeute das ölige 1,5,7-Trimethyl-tricyclo[4.3.2.0^{3,10}]undeca-4,7-dien-2-on (**3**) (*Schema 1*). Seine Konstitution folgt aus der IR.-Carbonylabsorption bei 1775 cm⁻¹ (Vierringketon) und dem H¹-NMR.-Spektrum⁴⁾ (vgl. exper. Teil): charakteristisch für **3** ist die Anwesenheit von 2 Vinylprotonen, zwei an einer Doppelbindung haftenden Methylgruppen und die Absorption von H-C(3) bei 3,99 ppm ($J(3,10) = 10,0$, $J(3,4) = 8,5$ Hz; Entkopplungsexperimente).



³⁾ Vorläufige Mitteilung [9].

⁴⁾ ¹H-NMR.-Spektrum bei 100 MHz in Deuteriochloroform, chemische Verschiebungen δ (in ppm) relativ zu TMS als internem Standard (= 0 ppm); *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quartett, *m* = Multipllett.

Bei längerer Bestrahlung wird **3** zu dem öligen 1,4,6-Trimethyl-tricyclo-[3.3.2.0^{2,9}]deca-3,6-dien (**4**) decarbonyliert (*Schema 1*). Diese Verbindung wurde aus **1** in 42% präparativer Ausbeute erhalten. Das H¹-NMR.-Spektrum zeigt die Anwesenheit von zwei Vinylprotonen und zwei an olefinische Zentren gebundenen Methylgruppen. Mit der Formel **4** steht auch das ¹³C-NMR.-Spektrum in Einklang (siehe exper. Teil).

Bei der Bestrahlung des Cyclobutanonderivates **3** wurde nicht nur Decarbonylierung zu **4** sondern auch Rückumlagerung zu **1** beobachtet. Dabei entstanden auch polymere Produkte. Die Verbindung **4** erwies sich unter den Bestrahlungsbedingungen als stabil. Aus dem Vergleich der Zusammensetzung der Photoprodukte von **1** und **3** in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer folgt, dass das Cyclobutanonderivat **3** zumindest die Hauptquelle für die polymeren Begleitsubstanzen darstellt (vgl. Tab. 1, exper. Teil).

Die Bestrahlung der Verbindung **1** in Aceton mit einer Hg-Hochdrucklampe gab zwei Photoprodukte, nämlich 4,7,10-Trimethyl-tetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{9,11}]undec-4-en-8-on (**5**) vom Smp. 47–48° und sein Folgeprodukt 4,7,11-Trimethyl-pentacyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,6}.0^{9,11}]undecan-8-on (**6**) vom Smp. 67–68° (vgl. *Schema 1*). Für die präparative Gewinnung von **5** war Kurzzeitbestrahlung notwendig: nach Abtrennung von viel Ausgangsmaterial liess sich **5** in 22% Ausbeute (83% in bezug auf verbrauchtes **1**) gewinnen. Im Gegensatz zu den Singulettprodukten **3** und **4** weist **5** im NMR.-Spektrum nur die Signale eines Vinylprotons und einer an einer Doppelbindung haftenden Methylgruppe auf. Durch Zugabe von Eu(dpm)₃ wird die Absorption einer Methylgruppe, nämlich der 7ständigen, besonders stark nach tiefem Feld verschoben. Auffällig ist die niedrige IR.-Carbonylbande bei 1710 cm⁻¹ (KBr). Sie wird auch bei anderen ähnlichen Cyclopentanonderivaten beobachtet [10] [11].

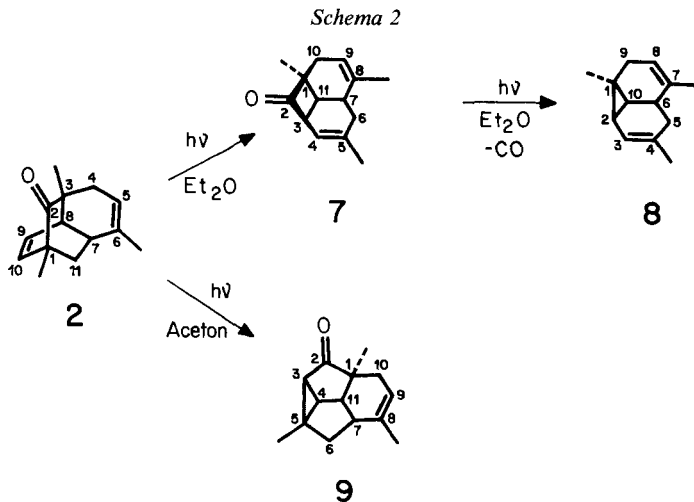
Das Keton **6** liess sich in 71% Ausbeute durch länger dauernde Bestrahlung von **1** gewinnen. Wie bei **5** absorbiert die Carbonylgruppe im IR. bei relativ niedrigen Wellenzahlen (1718 cm⁻¹). Im NMR.-Spektrum fehlen die Signale von Vinylprotonen. Auffällig ist die bei hohem Feld liegende Absorption der beiden C(5)-ständigen Protonen des Cyclopropanrings: $\delta(\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(5))^6 = 0,23$ ppm, $\delta(\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(5))^5 = 0,09$ ppm. H-C(6) absorbiert als *d × d* bei 0,96 ppm, H-C(10) in der Region 1,5 bis 1,7 ppm. Die drei Methylgruppen treten als *s* auf. Auf Zusatz von Eu(fod)₃ wird die Absorption von H_{syn}-C(5) und die des zur Carbonylgruppe α -ständigen H-C(9) und der α -ständigen Methylgruppe an C(7) stark nach tiefem Feld verschoben (Fig. 1, exper. Teil); die Verschiebung der Methylgruppe an C(4) ist vergleichsweise nur gering. Würde das Photoprodukt **6** die Formel mit *exo*-Anordnung des Cyclopropanringes (vgl. *Schema 7*, Formel **b**) besitzen, dann hätte man in den «Eu(fod)₃-Spektren» für die Absorption der H₃C-C(4) eine starke, für die der beiden Methylenprotonen an C(5) nur eine geringe Verschiebung nach tiefem Feld erwarten müssen.

Die photochemische Umwandlung **5** → **6** stellt, wie diejenige von **1** → **5** wahrscheinlich eine Tripletreaktion dar; bei direkter Bestrahlung von **5** in Äther bildete sich **6** nur in sehr geringer Menge; eine Rückumlagerung in **1** wurde hierbei nicht beobachtet.

2.2. *Bestrahlung von 2* (vgl. *Schema 2*). Die Verbindung **2** zeigte bei direkter Bestrahlung dieselben Photoreaktionen wie **1**: 1,3-Acylverschiebung zu **7**, das bei wei-

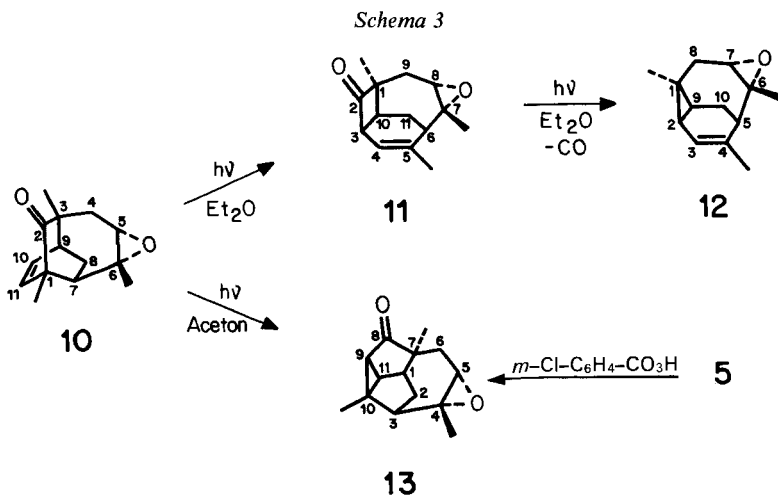
5) *Anti*- und *syn*- in bezug auf die Carbonylgruppe.

terer Bestrahlung zu **8** decarboxyliert wurde (*Schema 2*) (Präparative Ausbeuten: 22% an **7**, 21% an **8**). Die Struktur der beiden Photoprodukte wurde in ähnlicher Weise abgeleitet wie diejenige von **3** und **4** (vgl. exper. Teil). Im Gegensatz zu **3** wurde **7** bei Bestrahlung in Äther nur in **8** und nicht in das Ausgangsmaterial **2** umgewandelt.



Bestrahlung von **2** in Aceton führte in 35% präparativer Ausbeute zum öligen Photoprodukt **9** (IR.: $\nu(\text{CO})=1725\text{ cm}^{-1}$). Die Struktur liess sich anhand von NMR.-Spektren in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ableiten (vgl. exper. Teil). **9** wurde bei weiterer Bestrahlung in Aceton oder in Äther weder in **2** zurückgeführt noch in andere monomere Photoprodukte umgewandelt.

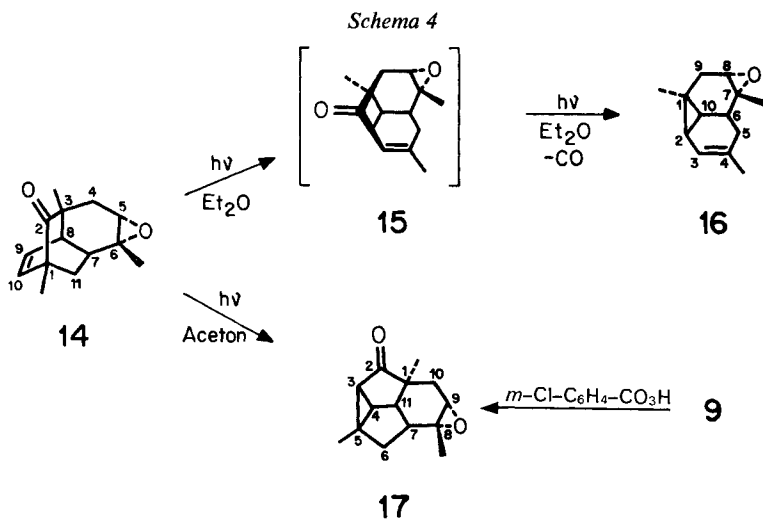
2.3. *Bestrahlung der Epoxide 10 und 14* (vgl. *Schemata 3 und 4*). Die sich von den beiden doppelt ungesättigten tricyclischen Ketonen **1** und **2** ableitenden Epoxide **10** bzw. **14** [1 b] verhielten sich photochemisch sehr ähnlich wie die Muttersubstanzen.



Die direkte, kurzzeitige Bestrahlung von **10** gab **11** (Smp. 113–114°) in 62% Ausbeute. Länger dauernde Bestrahlung von **10** führte in 57% Ausbeute zum öligen Epoxid **12**. Die *exo*-Anordnung des Epoxidringes blieb während der photochemischen Umwandlung erhalten (NMR.-Evidenz, siehe exper. Teil).

Bei sensibilisierter Bestrahlung liess sich **10** in das kristalline Photoprodukt **13** (Smp. 72–73°) in nahezu quantitativer Ausbeute umwandeln (IR.-Carbonylabsorption bei 1700 cm⁻¹ (!)). Die Verbindung **13** wurde auch durch Epoxidierung (*m*-Chlorperbenzoesäure) aus **5** gewonnen.

Bei der direkten Bestrahlung des Epoxids **14** (Schema 4) bildete sich nur das Decarboxylierungsprodukt **16** in 43% Ausbeute. Die sensibilisierte Bestrahlung verlief analog wie die der Verbindung **2** und gab das ölige Photoprodukt **17** in nahezu quantitativer Ausbeute⁶⁾. Da **17** auch durch Epoxidierung von **9** als einziges Produkt



erhalten wurde und aus sterischen Gründen nur ein *exo*-Angriff des Oxydationsmittels in Frage kommt, folgt, dass die Konfiguration des Epoxidringes bei der Photoisomerisierung **14** → **17** erhalten blieb. In Analogie zur photochemischen Überführung von **10** in **12** wird angenommen, dass diejenige von **14** in **16** ebenfalls ohne Konfigurationsänderung des Epoxidringes abläuft.

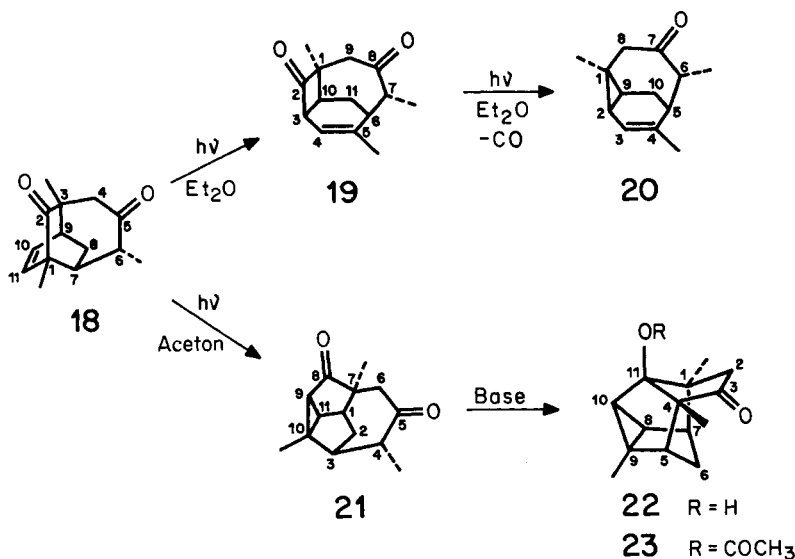
2.4. *Bestrahlung des Diketons 18* (vgl. Schema 5). Die ein 1,4-Dicarbonylsystem enthaltende Verbindung **18** gab bei direkter Bestrahlung in 49% Ausbeute das 1,3-Acylverschiebungprodukt **19** (Smp. 105–106°). Durch länger andauernde Bestrahlung von **18** oder durch Bestrahlung von **19** wurde das ölige Decarboxylierungsprodukt **20** in 56% Ausbeute gewonnen. Die Konfiguration des chiralen Zentrums C(6) in **18** blieb bei der Überführung in **19** bzw. **20** erhalten, worauf insbesondere in den NMR.-Spektren die sehr ähnliche chemische Verschiebung der Methylgruppe an

⁶⁾ Für die präparative Gewinnung der Photoprodukte **5** und **9** erscheint deshalb der Weg über die nahezu quantitativ ablaufende, sensibilisierte Photolyse der Epoxide **10** bzw. **14** günstiger, da sich die beiden Epoxide **13** und **17** ohne Schwierigkeit entepoxidieren lassen sollten.

C(6) in **18** (1,17 ppm [1a]) bzw. an C(7) in **19** (1,26 ppm) und C(6) in **20** (1,06 ppm) hinweist.

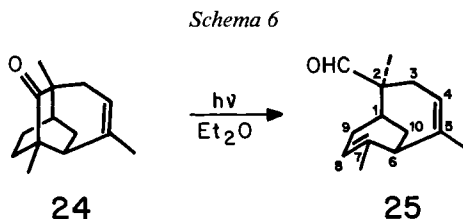
Sensibilisierte Bestrahlung von **18** führte zum kristallisierten Oxa-di- π -methan-Umlagerungsprodukt **21** in 78% Ausbeute. Diese Substanz zeigt im IR. zwei Carbonylbanden bei 1705 und 1710 cm^{-1} . Die Methylgruppe an C(4) absorbiert im NMR. als *d* bei 1,08 ppm, was darauf hinweist, dass die Konfiguration an diesem Zentrum unverändert geblieben ist. Unter der Einwirkung von NaOCH_3 oder schon

Schema 5



unter wesentlich milderen Bedingungen (Chromatographie an neutralem Alox) ging **21** in sehr guter Ausbeute durch intramolekulare Aldolkondensation in die kristalline Verbindung **22**, 11-Hydroxy-1, 4, 9-trimethylpentacyclo[5.4.0.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{8,10}]undecan-3-on, mit einem neuartigen, pentacyclischen Ringsystem über. Dieses Hydroxyketon liess sich nur mit Hilfe des *Steglich*-Reagens' [12] zu **23** (Smp. 97–98°) acetylieren. Im IR. liegt $\nu(\text{OH})$ von **22** bei 3430 cm^{-1} und $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1720 cm^{-1} ; die Acetylverbindung **23** zeigt Carbonylabsorptionen bei 1735 und 1740 cm^{-1} . Die Konstitution von **22** lässt sich aus NMR.-Spektren ableiten: alle Methylsignale sind *s*. Die Carbonylgruppe ist in bezug auf die beiden H-Atome an C(2) etwa gestaffelt angeordnet. Die beiden Methylenprotonen absorbieren je als *d*, $J = 18,5$ Hz, bei 2,18 bzw. 1,93 ppm. In der Acetylverbindung weisen sie die gleiche chemische Verschiebung auf und erscheinen als *s* bei 2,12 ppm. Man erkennt aufgrund des Modells von **22**, dass die OH-Gruppe durch die zwei Methylgruppen an C(1) und C(4) sowie $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$ und $\text{H-C}(10)$ sterisch stark abgeschirmt ist. $\text{Eu}(\text{fod})_3$ sollte deshalb ausschliesslich mit der Carbonylgruppe komplexieren. Die Voraussage lautet dann, dass die $\text{H-C}(2)$, die $\text{H}_3\text{C-C}(4)$, das $\text{H}_\beta\text{-C}(6)$ und das OH eine starke Verschiebung nach tiefem Feld erfahren. Diese Voraussage findet sich im NMR.-Spektrum voll bestätigt (siehe Fig. 2, exper. Teil).

2.5. *Bestrahlung des γ, δ -ungesättigten Ketons 24* (vgl. *Schema 6*). Die Verbindung **24** gab bei der direkten Bestrahlung neben höher molekularen Verbindungen *Norrish-I-Spaltung* unter Bildung des Aldehyds **25** (für dieses Ringsystem vgl. [13]). Eine für γ, δ -ungesättigte Carbonylsysteme charakteristische Photoreaktion wurde nicht beobachtet. Bei der Bestrahlung in Aceton wurde **24** nicht verändert.



3. Diskussion. – Die mit den tricyclischen Verbindungen **1**, **2**, **10**, **14** und **18** beobachteten photochemischen Umwandlungen bei direkter Bestrahlung, nämlich 1,3-Acylverschiebungen zu Cyclobutanonderivaten und den nachfolgenden Decarbonylierungen zu Cyclopropanderivaten sind, wie in der Einleitung erwähnt, gut bekannte Reaktionen von β, γ -ungesättigten Ketonen. Ausgehend von den leicht zugänglichen Verbindungen **1** und **2** lassen sich in präparativem Maßstab die interessanten tricyclischen Cyclopropanderivate **4**, **8**, **12**, **16** und **20** gewinnen. Diese zeigen bemerkenswerte thermische und metallorganische Umwandlungen⁷⁾.

1 und **2** gingen bei der triplettensensibilisierten Bestrahlung als Primärreaktion eine 1,2-Acylverschiebung (Oxa-di- π -methan-Umlagerung) ein. Für die Umwandlungen **1** \rightarrow **5** und **2** \rightarrow **9** erwiesen sich nur Aceton ($E_T = 79\text{--}82$ kcal/mol [14]) oder in ätherischer Lösung Acetophenon ($E_T = 74$ kcal/mol [14]) als wirksame Sensibilisatoren, Benzophenon⁸⁾ ($E_T = 69$ kcal/mol [14]) hingegen nicht.

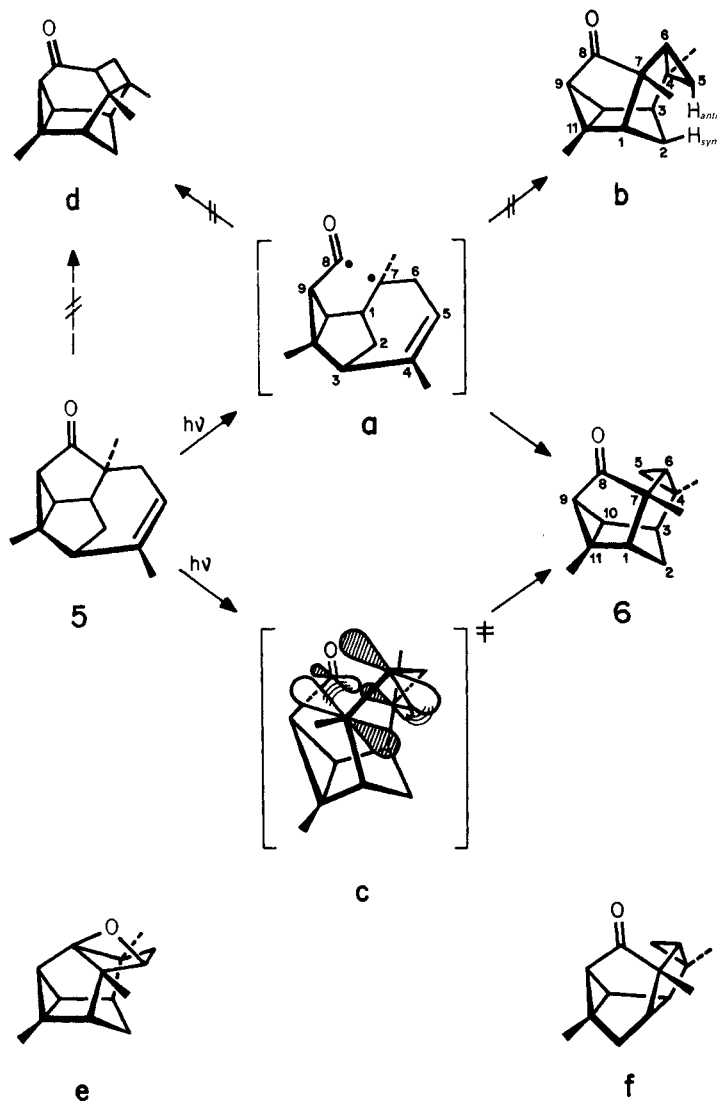
Eine in der Photochemie von Ketonen offenbar noch nicht angetroffene Photo-reaktion stellt die Umwandlung von **5** in **6** dar. Diese entspricht formal einer [1,4]-Acylverschiebung (= Homo-[1,3]-Acylverschiebung). Mögliche Mechanismen hierfür sind in *Schema 7* dargestellt. α -Spaltung würde das Diradikal **a** erzeugen, das durch Ringschluss **6** und möglicherweise auch das Isomere **b** mit *exo*-ständigem Cyclopropanring geben könnte. Im letzteren besteht eine sterische Wechselwirkung zwischen dem $H_{syn}\text{-C}(2)$ und dem $H_{anti}\text{-C}(5)$ (cf. die Wannenform von Cyclohexan). Die Cyclisierung von **a** könnte deshalb praktisch stereoselektiv zu **6** führen, was – wie früher erwähnt – auch der Fall ist. Cyclisierung an C(5) würde das Cyclobutannderivat **d** geben, das formale Photoprodukt einer Homo-oxa-di- π -methan-Umlagerung von **5**. Für das isolierte Photoprodukt fällt aber die Struktur **d** weg, da im NMR.-Spektrum die Signale von zwei geminalen Methylenprotonen bei hohem Feld liegen ($\delta = 0,23\text{--}0,09$ ppm), was charakteristisch für Cyclopropanprotonen ist. Bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (Fig. 1) werden, wie erwähnt, die Absorptionen einer Methylgruppe, eines Methylenprotons und eines zur Carbonylgruppe α -ständigen Protons

⁷⁾ Siehe eine spätere Mitteilung.

⁸⁾ Bei dieser Bestrahlung wurde **2** in höhermolekulare Substanzen umgewandelt. Die Bestrahlung von **1** wurde nicht quantitativ untersucht.

besonders stark nach tiefem Feld verschoben. Beim Vorliegen einer Verbindung **d** müsste man eine starke Tieffeldverschiebung der Absorption von zwei zur Ketogruppe α -ständigen Protonen erwarten. Ferner sollte, wenn überhaupt, die Absorption von zwei Methylgruppen eine stärkere Verschiebung erleiden.

Schema 7



Für das starre System von **5** erscheint uns ein konzertierter Isomerisierungsmechanismus vom Typ $[\pi 2_a + \sigma 2_a]$ attraktiver als ein Biradikalmechanismus. Der entsprechende Übergangszustand ist in Formel **c** (Schema 7) dargestellt. Man erkennt,

dass in **c** die geforderte Orbitalüberlappung gut realisiert ist. Ein «erlaubter» $[\pi 2_s + \sigma 2_s]$ -Prozess würde zu dem sterisch ungünstigen Stereoisomeren **b** führen⁹⁾.

Die mit **5** nahe verwandte Verbindung **9** (*Schema 2*) gibt keine photochemische 1,4-Acylycerhebung. Bei einem Mechanismus *via* ein Diradikal vom Typ **a** hätte aber das pentacyclische Keton **f** entstehen können, das mit **6** nahe verwandt ist. Die für konzertierte Mechanismen $[2a + 2a]$ oder $[2s + 2s]$ notwendige Orbitalüberlappung im Übergangszustand ist hingegen aus sterischen Gründen im Fall von **9** nicht möglich.

Wir danken der analytischen Abteilung des Institutes, insbesondere Herrn Dr. R. Hollenstein, für Spektren. Ferner sei dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Bzgl. Smp., NMR., IR.- und Massenspektren (MS.) sowie Abdampferoperationen und Lösungsmittelreinigung vgl. [15]. UV.-Spektren in Hexan, Angabe von λ_{\max} , in nm (ϵ), S=Schulter. Analytische Gas-chromatographie (GC.) auf Glaskapillaren nach *Grob* [17], Kolonne: XE-60, Standard: Dihexylketon. Präparative GC. (präp. GC.) an C. *Erba*-Gerät (XE-60 Kolonne). Analytische und präparative Schichtchromatogramme (DC. bzw. präp. DC.) an Polygram-Kieselgel bzw. Kieselgel-60-F₂₅₄ (*Merck*)-Fertigplatten; Kolonnenchromatographie mit Kieselgel 60 (*Merck*). Destillation im Kugelrohr: Angabe der Luftbadtemp. Bestrahlungen in Pyrexgefäßen unter Argon oder Stickstoff mit 150 Watt Quecksilberhochdrucklampe. Vor den analytischen Untersuchungen wurden die Verbindungen frisch destilliert bzw. kristalline Stoffe bei 25°/0,1 Torr getrocknet. – Abkürzungen: RV. = Rotationsverdampfer, RT. = Raumtemperatur, i. HV. = im Hochvakuum.

Tabelle 1. *Bestrahlung in Äther*

Bestrahlungsdauer (Min.)	1 (%)	3 (%)	4 (%)
0	100	–	–
5	89,9	3,3	–
15	86,0	8,9	0,1
30	86,2	22,3	0,7
60	10,1	52,4	9,3
90	3,5	35,4	19,4
0	0,2	99,8	–
15	1,6	40,8	2,2
30	2,6	36,4	3,9
50	3,3	35,6	6,0
80	3,6	30,2	13,1
120	1,8	14,7	16,6

⁹⁾ Ganz unwahrscheinlich erscheint ein Bildungsweg für **6**, indem **5** zunächst durch eine intramolekulare $[2 + 2]$ -Cycloaddition das gespannte Oxetanderivat **[7] e** (*Schema 7*) liefert, welches durch eine formale $[\sigma 2_a + \sigma 2_s]$ -Umlagerung in **6** übergehen könnte. Eine bei polycyclischen Oxetanen beobachtete, säurekatalysierte **[7a]** Umwandlung von **e** in **6** müsste über ein sekundäres Carbeniumion verlaufen.

1. *Bestrahlung von 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]undeca-5,10-dien-2-on (1) in Äther.* Eine Lösung von **1** in Äther ($c=2,5 \cdot 10^{-3}$ M) wurde unter Argon bei RT. bestrahlt. Der Verlauf der Photoreaktion wurde im GC. verfolgt. Die Resultate sind in Tab.1 zusammengestellt.

Eine präparative Bestrahlung (4 Std.) von 2,0 g (9,9 mmol) **1** in 200 ml Äther ($c=5,0 \cdot 10^{-2}$ M) ergab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im RV. 1,8 g (90%) destillierbares (80–100°/10⁻² Torr) Material. Durch Säulenchromatographie mit Benzol wurden zuerst 0,23 g (13,5%) decarbonyliertes Produkt **4** und dann 1,35 g eines Gemisches, das sich gemäss GC. aus 20% Edukt **1** und 80% des isomerisierten Produktes **3** zusammensetzte, erhalten. Die beiden Produkte wurden durch präp. GC. aufgetrennt. *1,5,7-Trimethyl-tricyclo[4.3.2.0^{3,10}]undeca-4,7-dien-2-on (3):* Öl, Destillation bei 85–88°/0,1 Torr. – UV.: 213 (5550), 259 S (110), 271 S (87), 298 S (52), 313 S (44), 325 S (32). – IR. (Film): 1775 (C=O), 1660, 1450, 1010. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,56 ($d \times qa$, $J(4,3)=8,5$, $J(4,CH_3)=1,5$, H–C(4)); 5,26 (m , $J(8,9a)=8,0$, H–C(8)); 3,99 ($d \times d$, $J(3,10)=10,0$, $J(3,4)=8,5$, H–C(3)); 2,88–2,74 (m , H–C(6)); 2,52–1,42 (m , $J(9a,9b)=18,0$, $J(9a,8)=8,0$, 2H–C(11), 2H–C(9) und H–C(10)); 1,94 (d , $J(CH_3,4)=1,5$, H₃C–C(1)). Entkopplungen: 5,56 → 3,99 (d); 3,99 → 5,56 (s); 1,94 → 5,56 ($d \times d$); 1,74 → 5,26 ($d \times d$). – MS.: 202 (M^+ , 35), 187 (45), 159 (41), 145 (26), 122 (63), 91 (52), 81 (100).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,00 H 8,98%

1,4,6-Trimethyl-tricyclo[3.3.2.0^{2,9}]deca-3,6-dien (4): Öl, Destillation bei 93–95°/10 Torr. – UV.: 230 (1960). – IR. (Film): 1660, 1450, 840. – NMR. (100 MHz, C₆D₆): 5,81 (m , H–C(3)); 5,10 ($d \times m$, $J(7,8b)=8,0$, H–C(7)); 2,58 ($d \times m$, $J(8b,8a)=18,0$, H_b–C(8)); 2,32–2,00 (m , H_a–C(8), H–C(5), 1H–C(10)), darunter 2,12 ($d \times qa$, $J(8a,8b)=18,0$, $J(8a,H_3C-C(6))=1,5$, H_a–C(8)); 1,78–1,55 (m , H₃C–C(6), H₃C–C(4) und 1H–C(10)) darunter 1,68 (schmales m , H₃C–C(6)) und 1,64 (d , $J(H_3C-C(4),3)=1,5$, H₃C–C(4)); 1,28–0,92 (m , H–C(2) und H–C(9)); 0,99 (s , H₃C–C(1)). Entkopplungen: 5,80 → 1,64 (s) und 1,28–0,92 (Veränderung); 2,58 → 1,68 (t). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 140,2 (s , C(6) oder C(4)), 130,6 (s , C(4) oder C(6)), 121,0 (d , C(7) oder C(3)), 120,3 (d , C(3) oder C(7)), 43,4 (d , C(5)), 32,7 (t , C(8) oder C(10)), 30,6, 26,7 und 23,1 (3 qa , CH₃–C(1), CH₃–C(4) und CH₃–C(6)), 28,8 (s , C(1)), 25,6 (d , C(9) und C(2)), 25,4 (t , C(10) oder C(8)), 23,6 (d , C(2) oder C(9)). – MS.: 174 (M^+ , 81), 159 (100), 145 (54), 131 (31), 119 (91), 106 (63), 91 (45), 83 (37).

C₁₃H₁₈ (174,27) Ber. C 89,59 H 10,41% Gef. C 89,61 H 10,49%

Eine längere präparative Bestrahlung (15 Std.) von 0,5 g (2,48 mmol) **1** in 200 ml Äther ($c=1,24 \cdot 10^{-2}$ M) gab nach Chromatographie mit Hexan 180 mg (42%) **4**.

2. *Bestrahlung von 3 in Äther.* Eine Lösung von **3** in Äther ($c=2,5 \cdot 10^{-3}$ M) wurde unter Argon bei RT. bestrahlt und der Verlauf der Reaktion durch GC. verfolgt (Tab.1).

3. *Bestrahlung von 1 in Aceton.* Eine Lösung von **1** in Aceton ($c=5,0 \cdot 10^{-2}$ M) wurde bei RT. bestrahlt und die Reaktion im GC. verfolgt (Tab.2).

Tabelle 2. *Bestrahlung von 1 in Aceton*

Bestrahlungsdauer (Std.)	1 (%) ^{a)}	5 (%) ^{a)}	6 (%) ^{a)}
0	100	–	–
2	19,8	54,8	25,4
3	5,5	45,4	49,1
3,5	1,9	36,6	61,0
4	0,5	21,3	77,6
4,5	–	18,8	81,8

a) Relative %. Die Summe der im GC. nachweisbaren Substanzen betrug nach 4,5 Std. Bestrahlung 75–80%.

Eine kurze präparative Bestrahlung (28 Min.) von 2,0 g (9,9 mmol) **1** in 200 ml Aceton ($c = 5,0 \cdot 10^{-2} M$) ergab nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 1,9 g (95%) destillierbares Material (80–100°/0,01 Torr), welches nach GC. folgende Zusammensetzung aufwies: 74,7% **1**, 23,0% **5** und 1,2% **6**. Die Produkte wurden durch präp. DC. mit Benzol aufgetrennt (1 Rf 0,19, 5 Rf 0,075, 6 Rf 0,14). *4,7 α ,10-Trimethyl-tetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{9,11}]undec-4-en-8-on* (**5**): Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 75–78°/0,01 Torr 440 mg (22%), Smp. 47–48°. – UV.: 218 (590), 282 (34), 296 S (24); min. 255 (20). – IR. (KBr): 1710 (C=O), 1450. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,24–5,08 (*m*, H–C(5)); 2,71–2,57 (*m*, H–C(3)); 2,55–2,41 (*m*, 2H); 2,17–2,06 (*m*, 2H); 2,02–1,88 (*m*, 3H); 1,71 (schmales *m*, H₃C–C(4)); 1,35 (*s*, H₃C–C(10)); 1,04 (*s*, H₃C–C(7)). – MS.: 202 (*M*⁺, 65), 187 (43), 159 (45), 122 (63), 110 (45), 106 (44), 91 (41), 81 (100).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,30 H 8,88%

Bei einer längeren präparativen Bestrahlung (8 Std. von 1,5 g (7,4 mmol) **1** in 200 ml Aceton ($c = 3,75 \cdot 10^{-2} M$) wurden im GC. kein **1** und kein **5** mehr nachgewiesen. Abdampfen des Lösungsmittels lieferte 1,06 g (71%) GC.-reines **6**. *4 α ,7,11-Trimethyl-pentacyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{4,6}.0^{9,11}]undecan-8-on* (**6**): Ausbeute nach Kugelrohrdestillation bei 80–85°/0,01 Torr 930 mg (62%), Smp. 67–68°. – UV.: 210 (410), 278 (83); min. 231 (19). – IR. (Film): 3080, 1718 (C=O), 1450, 850. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 2,56 (*m*, H–C(3)); 2,06–1,81 (*m*, 3H); 1,66–1,48 (*m*, 2H); 1,32 (*s*, H₃C–C(11)); 1,05 (*s*, H₃C–C(4) und H₃C–C(7)); 0,96 (*d* × *d*, *J*(6,5_{syn})=4,3, *J*(6,5_{anti})=3,0, H–C(6)); 0,23 (*d* × *d*, *J*(*Santi*,5_{syn})=10,0, *J*(*Santi*,6)=3,0, H_{anti}–C(5)); 0,09 (*d* × *d*, *J*(5_{syn},5_{anti})=10,0, *J*(5_{syn},6)=4,3, H_{syn}–C(5)). Nach Zusatz von 0,15 Mol.-Äquiv. Eu(fod)₃: 3,49 (*d*, *J*(9,10)=7,5, H–C(9)); 3,05 (*m*, H–C(3)); 2,70 (*m*, H–C(1)); 2,55 (*d* × *d*, *J*(10,9)=7,5, *J*(10,3)=5,5, H–C(10)); 2,40 (*s*, H₃C–C(7)); 2,08–1,97 (*m*, 2H–C(2)); 1,82 (*d* × *d*, *J*(5_{syn},*Santi*)=9,6, *J*(5_{syn},6)=5,5, H_{syn}–C(5)); 1,68 (*s*, H₃C–C(11)); 1,46 (*d* × *d*, *J*(6,*Santi*)=6,0, *J*(6,5_{syn})=5,5, H–C(6)); 1,42 (*s*, H₃C–C(4)); 0,62 (*d* × *d*, *J*(*Santi*,5_{syn})=9,6, *J*(*Santi*,6)=6,0, H_{anti}–C(5)). Entkopplungen: 0,62 → 1,82 (*d*); 1,82 → 0,62 (*d*); 3,49 → 2,55 (*d*) und 2,08–1,97 (Veränderung). INDOR-Experimente: 0,68 → –1,85, +1,75 und –1,51, +1,45; 0,54 → +1,90, –1,80 und +1,46, –1,40. Wesentlich für die Zuordnung der Signale und die Abteiler der *endo*-Konfiguration des Cyclopropanringes waren die NMR.-Spektren in Abhängigkeit der Konzentration von Eu(fod)₃, Fig. 1. – MS.: 202 (*M*⁺, 34), 187 (100), 159 (96), 145 (47), 122 (62), 110 (60), 106 (97), 105 (67), 91 (98), 81 (79), 77 (67).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,94 H 8,97%

4. *Bestrahlung von 5*. Eine Lösung von **5** ($c = 5,0 \cdot 10^{-3} M$) in Äther wurde bei RT. wie üblich bestrahlt. Nach 60 Min. wurden im GC. 67,2% **5** und 2,2% **6** nachgewiesen. Eine analoge Bestrahlung der Lösung von **5** in Aceton ($c = 5,0 \cdot 10^{-3} M$) gab nach 60 Min. ein Gemisch aus 40,5% **5** und 31,3% **6** (GC.-Evidenz).

5. *Bestrahlung von 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undeca-5,9-dien-2-on* (**2**) in Äther. Eine präparative Bestrahlung (4 Std.) von 1,0 g (5,0 mmol) **2** in 200 ml Äther ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} M$) gab 600 mg (60%) i. HV. destillierbares Material, das im GC. das folgende Produktverhältnis erkennen liess: 37,6% **2**, 47,0% **7** und 7,4% **8**. Die Photoprodukte wurden durch Chromatographie mit Benzol aufgetrennt. *1,5,8-Trimethyl-tricyclo[5.3.1.0^{3,11}]undeca-4,8-dien-2-on* (**7**): Ausbeute nach Destillation bei 80–82°/0,04 Torr 220 mg (22%). – UV.: 214 (4880), 245 S (750), 274 S (326), 320 S (40). – IR. (Film): 1780 (C=O), 1665, 1450, 1440. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,62–5,47 (*m*, H–C(9)); 5,43 (*m*, H–C(4)); 3,96–3,73 (*m*, *J*(3,11)=10,0, H–C(3)); 2,70–2,05 (*m*, 2H–C(10), H–C(7) und 2H–C(6)); 1,98–1,83 (*m*, *J*(11,3)=10,0, *J*(11,7)=5,0, H–C(11)); 1,76 (schmales *m*, H₃C–C(5)); 1,64 (schmales *m*, H₃C–C(8)); 1,30 (*s*, H₃C–C(1)). – MS.: 202 (*M*⁺, 13), 187 (15), 174 (29), 173 (40), 159 (100), 145 (62), 132 (83), 119 (56), 117 (48), 94 (68), 91 (75).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 83,30 H 9,00%

1,4,7-Trimethyl-tricyclo[4.3.1.0^{2,10}]deca-3,7-dien (**8**): Ausbeute nach Destillation bei 85–88°/10 Torr 36 mg (4,2%). – UV.: 205 (7920), 228 S (5220), 243 S (3100). – IR. (Film): 1450, 1435, 840. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,38–5,22 (*m*, H–C(3) und H–C(8)); 2,74–2,58 (*m*, *J*(6,10)=8,0, H–C(6)); 2,36–1,90 (*m*, 2H–C(5) und H α –C(9)); 1,70 (*d* × *d*, *J*(9 β ,9 α)=15,0, *J*(9 β ,8)=2,0, H β –C(9)); 1,66 (schmales *m*, H₃C–C(7)); 1,58 (schmales *m*, H₃C–C(4)); 1,14 (*t*, *J*(10,2)=*J*(10,6)=8,0, H–C(10));

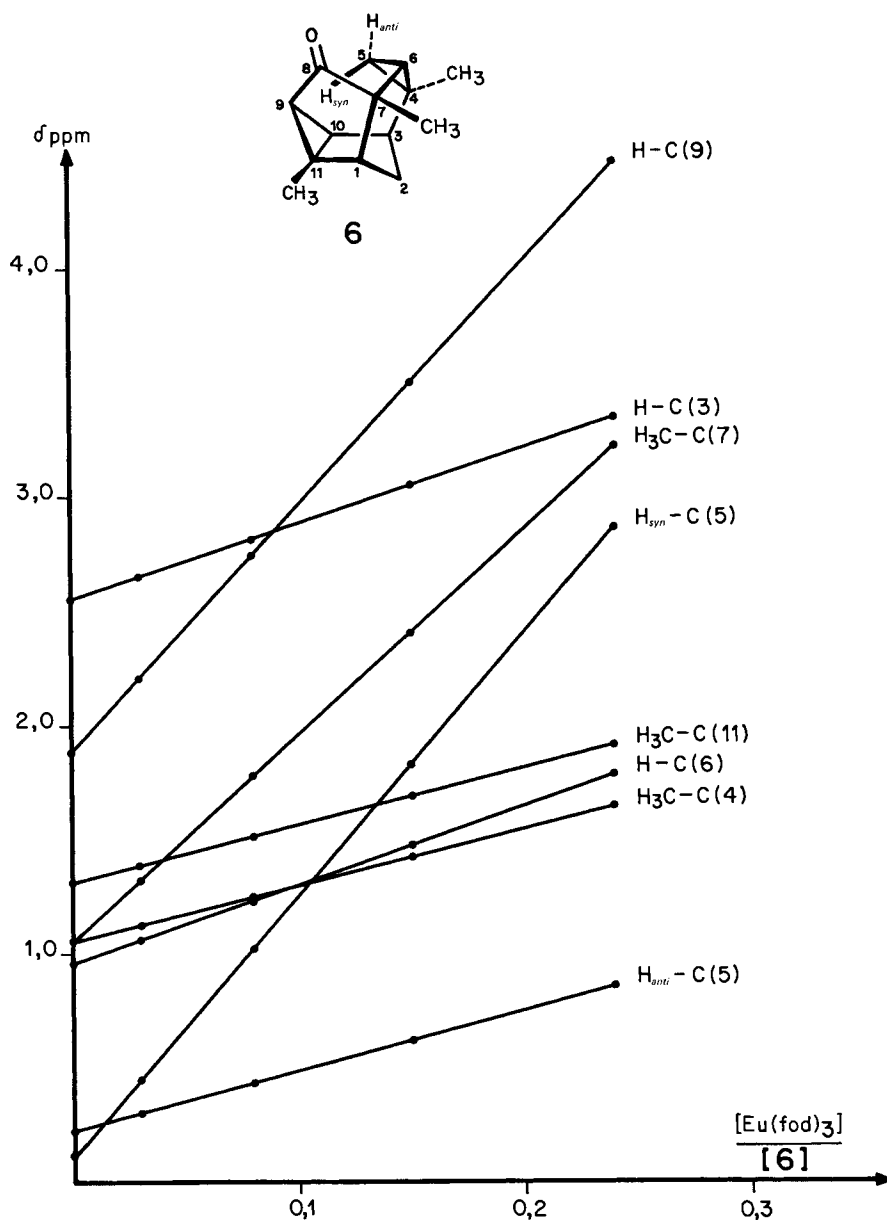


Fig. 1. Chemische Verschiebung der Protonen von 6 als Funktion von $[Eu(fod)_3]$

1,11 (s, H₃C-C(1)); 0,91 (d × m, $J(2,10) = 8,0$, H-C(2)). – MS.: 174 (M^+ , 77), 159 (94), 145 (69), 119 (83), 117 (63), 106 (67), 105 (57), 91 (100).

C₁₃H₁₈ (174,27) Ber. C 89,59 H 10,41% Gef. C 89,38 H 10,63%

20 Std. Bestrahlen von 1,0 g (4,95 mmol) 2 in 200 ml Äther ($c = 2,48 \cdot 10^{-2} M$) gab nach Chromatographie mit Hexan 181 mg (21%) 8.

6. *Bestrahlung von 7 in Äther.* Eine Lösung von **7** in Äther ($c = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) zeigte nach 30 Min. Bestrahlung im GC. 76,0% **7** und 3,9% **8**, nach 60 Min. 45,2% **7** und 15,6% **8**.

7. *Bestrahlung von 2 in Aceton.* Eine Lösung von 1,0 g (5,0 mmol) **2** in 200 ml Äther ($c = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde unter Argon bestrahlt. Es wurden 660 mg (66%) destillierbares Material mit folgendem Produktverhältnis (GC.) erhalten: 27,5% **2** und 60,8% **9**. Die Photoprodukte wurden durch präp. DC. mit Benzol aufgetrennt, wobei zuerst **2** und dann **9** eluiert wurde. *1 α ,5,8-Trimethyl-tetracyclo-*[5.3.1.0^{3,5}.0^{4,11}]*undec-8-en-2-on (9)*: Ausbeute nach Destillation bei 75–78°/0,04 Torr 350 mg (35%). – UV.: 217 (570), 283 (37), 298 S (27); min. 257 (21). – IR. (Film): 1725 (C=O), 1455. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,12 (*m*, H–C(9)); 2,96–2,34 (*m*, H α –C(10), H–C(7) und H–C(11)); 2,55 (*t*, $J(4,3) = J(4,11) = 5,0$, H–C(4)); 2,28 ($d \times d$, $J(6\alpha,6\beta) = 13,5$, $J(6\alpha,7) = 10,0$, H α –C(6)); 1,87 (*d*, $J(3,4) = 5,0$, H–C(3)); 1,79 ($d \times m$, $J(10\beta,10\alpha) = 18,0$, H β –C(10)); 1,58 (schmales *m*, H₃C–C(8)); 1,43 ($d \times d$, $J(6\beta,6\alpha) = 13,5$, $J(6\beta,7) = 9,5$, H β –C(6)); 1,24 (*s*, H₃C–C(1)); 1,10 (*s*, H₃C–C(5)). Die genaue Analyse wurde durch Zusatz von Eu(fod)₃ durchgeführt. δ bei [Eu(fod)₃]/[**9**] = 0,03 und (in Klammern) bei 0,20: H–C(3): 2,08, H α –C(6): 2,33 (2,70); H β –C(6): 1,55 (2,40); H–C(9): 5,16 (5,50); H α –C(10): 1,88 (2,50); H β –C(10): 2,74 (4,12); H–C(4): 2,58; H₃C–C(5): 1,28 (1,48); H₃C–C(8): 1,60 (1,80); H₃C–C(1): 1,22 (1,98). – MS.: 202 (*M*⁺, 95), 187 (51), 159 (75), 145 (55), 119 (41), 107 (99), 96 (62), 91 (100), 77 (50).

C₁₄H₁₈O (202,28) Ber. C 83,12 H 8,97% Gef. C 82,93 H 9,24%

8. *Bestrahlung von 1,3,6-Trimethyl-5 α ,6 α -epoxy-tricyclo[5.4.0.0^{3,9}]*undec-10-en-2-on (10) in Äther.* Eine Lösung von 300 mg (1,37 mmol) **10** in 200 ml Äther ($c = 6,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) wurde unter Stickstoff bestrahlt. Nach 1 Std. wurde aufgearbeitet. Nach präp. DC. mit Benzol/Aceton 50:1 wurden (nach abnehmenden Rf-Werten geordnet) 44 mg (16,8%) **12**, 33 mg (11%) **10** und 185 mg (61,7%) **11** erhalten. *1,5,7-Trimethyl-7 α ,8 α -epoxy-tricyclo[4.3.2.0^{3,10}]*undec-4-en-2-on (11)*: farblose Kristalle von Smp. 113–114° (aus Hexan). – UV.: 213 (3760). – IR. (KBr): 2980, 2950, 2940, 2930, 1770 (C=O), 1455, 1375, 1015, 890, 860. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,60 ($d \times qa$, $J(4,3) = 8,0$, $J(4, \text{H}_3\text{C}-\text{C}(5)) = 1,5$, H–C(4)); 3,89 ($d \times d$, $J(3,10) = 9,0$, $J(3,4) = 8,0$, H–C(3)); 2,80–2,56 (*m*, 2H); 2,26–1,71 (*m*, 4H); 1,81 (schmales *m*, H₃C–C(5)); 1,38–0,94 (*m*, 1H); 1,12 und 1,10 (je 1 *s*, H₃C–C(1) und H₃C–C(7)). – MS.: 218 (*M*⁺, 10), 190 (8,5), 175 (10), 157 (14,5), 147 (21), 132 (32), 119 (93), 105 (91), 97 (100), 93 (58), 91 (73), 77 (65).**

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,08 H 8,31%

Nach langer Bestrahlung (50 Std.) von 3,0 g (13,7 mmol) **10** in 300 ml Äther ($c = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde kein **10** oder **11** mehr nachgewiesen. Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie mit Benzol lieferte 1,5 g (57,4%) reines *1,4,6-Trimethyl-6 α ,7 α -epoxy-tricyclo[3.3.2.0^{3,9}]*dec-3-en (12)*: farbloses Öl nach Destillation bei 78–81°/5 · 10⁻³ Torr. – UV.: 217 (6440). – IR. (Film): 2960, 2940, 2920, 2900, 1455, 1440, 1380, 1060, 840, 800. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,79–5,67 (*m*, H–C(3)); 2,69 (*t*, $J(7,8\alpha) = J(7,8\beta) = 3,0$, H–C(7)); 2,47–2,20 (*m*, 4H); 1,87 (*d*, $J(\text{H}_3\text{C}-\text{C}(4),3) = 1,5$, H₃C–C(4)); 1,41 (*s*, H₃C–C(6)); 1,50–0,96 (*m*, 3H); 1,09 (*s*, H₃C–C(1)). Konfigurationszuordnung anhand der 100-MHz-NMR.-Spektren unter Zusatz von Eu(fod)₃. Mit 0,08 Mol-Äquiv. Eu(fod)₃: 5,98 (*m*, H–C(3)); 3,88 (br. *s*, H–C(7)); 3,16 (*d*, $J(10\beta,10\alpha) = 13,0$, H β –C(10)); 2,95 (*d*, $J(5,10\beta) = 6,0$, H–C(5)); 2,74 ($d \times d$, $J(2\alpha,2\beta) = 16,0$, $J(2\alpha,7) = 3,5$, H α –C(2)); 2,51 ($d \times d$, $J(2\beta,2\alpha) = 16,0$, $J(2\beta,7) = 2,0$, H β –C(2)); 2,12 (*s*, H₃C–C(6)); 2,11 (schmales *m*, H₃C–C(4)); 1,64 ($d \times d$, $J(10\alpha,10\beta) = 13,0$, $J(10\alpha,5) = 6,0$, H α –C(10)); 1,34–1,12 (*m*, teilweise überdeckt durch das *s* von H₃C–C(1), H–C(8) und H–C(9)); 1,20 (*s*, H₃C–C(1)). Entkopplungen: 3,88 → 2,74 (*d*) und 2,51 (*d*); 2,95 → 1,64 (*d*). Mit 0,30 Mol-Äquiv. Eu(fod)₃: 7,76, 6,81, 5,84, 4,84, 4,15, 3,72, 2,93, 4,39, 2,63, 1,68 (H₃C–C(1)). – MS.: 190 (*M*⁺, 4,5), 174 (8,5), 159 (23,5), 157 (19), 145 (21), 142 (19), 132 (26), 131 (31), 129 (24), 119 (69), 117 (37), 115 (26), 105 (84,5), 97 (56), 91 (100), 79 (46,5), 77 (48,5).*

C₁₃H₁₈O (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 81,57 H 9,97%

9. *Bestrahlung von 10 in Aceton.* Eine Lösung von 0,5 g (2,3 mmol) **10** in 200 ml Aceton ($c = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde unter Argon wie üblich bestrahlt. Nach 4 Std. konnte im GC. kein **10** mehr nachgewiesen werden. Abdampfen des Lösungsmittels lieferte 500 mg (100%) kristallisiertes, gemäss GC. einheitliches **13**, das durch Umkristallisieren aus Hexan gereinigt wurde: 480 mg (69%) *4,7 α ,10-Trimethyl-4 α ,5 α -Epoxy-tetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{9,11}]*undecan-8-on (13)* als farblose Kristalle von Smp. 72–73°. – UV.: 213 (645), 283 (24); min. 248 (12). – IR. (KBr): 3040, 1700 (C=O), 1375, 1000, 890. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 2,80 ($d \times m$, $J(5,6\beta) = 8,0$, $J(5,6\alpha) = 3,0$, H–C(5)); 2,74–2,60*

(*m*, 1H); 2,58 (*t*, $J(11,9)=J(11,1)=5,0$, H-C(11)); 2,50-2,30 (*m*, 1H); 2,04 ($d \times d$, $J(6\beta,6\alpha)=15,0$, $J(6\beta,5)=8,0$, H β -C(6)); 2,06-1,64 (*m*, 3H); 1,60 ($d \times d$, $J(6\alpha,6\beta)=15,0$, $J(6\alpha,5)=3,0$, H α -C(6)); 1,40 (*s*, H $_3$ C-C(4)); 1,32 (*s*, H $_3$ C-C(10)); 1,05 (*s*, H $_3$ C-C(7)). - MS.: 218 (M^+ , 12), 190 (6), 175 (9), 147 (20), 132 (22), 119 (53), 105 (47), 97 (68), 91 (51), 43 (100).

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,84 H 8,42%

10. *Epoxidierung von 5*. 35 mg (0,17 mmol) **5** und 35 mg (0,2 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure wurden in 20 ml Benzol bei RT. gerührt. Nach 1 Tag wurde das Gemisch mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, die organische Phase mit ges. NaHCO₃-Lösung und mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels lieferte 30 mg (81%) **13**. Umkristallisation aus Hexan gab reines **13** von Smp. 72-73°. Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit der unter 9. beschriebenen Verbindung **13** (GC., IR., NMR.).

11. *Epoxidierung von 2*. 3,5 g (17 mmol) **2** und 3,4 g (19,8 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 40 ml Benzol wurden bei RT. über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde filtriert, das Filtrat mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand zur Abtrennung von weniger rasch wanderndem **2** an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Destillation bei 75-80°/0,001 Torr lieferte 3,6 g (93,3%) **14** als farbloses, später erstarrendes Öl. *1,3,6-Trimethyl-5 α ,6 α -epoxy-tricyclo[5.3.1.0^{3,8}]undec-9-en-2-on (14)*: farblose Kristalle von Smp. 40-42°. - UV.: 211 (2220). - IR- (Film): 3050, 2970, 2930, 2910, 2870, 1725 (C=O), 1455, 1380, 830, 720, 655. - NMR. (100 MHz, CDCl₃): 6,34 ($d \times d$, $J(9,10)=8,0$, $J(9,8)=7,0$, H-C(9)); 5,86 ($d \times d$, $J(10,9)=8,0$, $J(10,8)=1,5$, H-C(10)); 2,84 (*d*, $J(5,4\beta)=4,0$, H-C(5)); 2,92-2,77 (*m*, H-C(8)); 2,32 ($d \times d$, $J(4\beta,4\alpha)=16,0$, $J(4\beta,5)=4,0$, H β -C(4)); 2,22-1,34 (*m*, 4H); 1,32, 1,20 und 0,92 (3*s*, H $_3$ C-C(1), H $_3$ C-C(3) und H $_3$ C-C(6)). - MS.: 218 (M^+ , 0,5), 180 (0,6), 157 (0,8), 126 (1,7), 119 (4), 105 (1,5), 93 (2,1), 91 (1,6), 85 (2,1), 71 (4,1), 58 (24), 57 (7,5), 43 (100).

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,75 H 8,07%

12. *Bestrahlung von 14 in Äther*. Eine Lösung von 2,5 g (11,5 mmol) **14** in 300 ml Äther ($c=3,8 \cdot 10^{-2}$ M) wurde wie üblich bestrahlt. Nach 24 Std. war im DC. kein Edukt mehr nachzuweisen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels, Chromatographie an Kieselgel mit Benzol zur Abtrennung von Polymeren und Destillation bei 62-65°/6 $\cdot 10^{-3}$ Torr wurden 930 mg (42,7%) *1,4,7-Trimethyl-7 α ,8 α -epoxy-tricyclo[4.3.1.0^{2,10}]dec-3-en (16)* als farbloses Öl isoliert. - UV.: 214 (3600). - IR. (Film): 3010, 2980, 2960, 2920, 2860, 1450, 1435, 1380, 845, 835. - NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,40 (*m*, H-C(3)); 2,86 (*t*, $J(8,9\alpha)=J(8,9\beta)=2,0$, H-C(8)); 2,72 ($d \times d$, $J(6,10)=9,0$, $J(6,5\alpha)=6,0$, H-C(6)); 2,41 ($d \times m$, $J(5\alpha,5\beta)=16,0$, H α -C(5)); 1,98-1,86 (*m*, 2H); 1,74 (schmales *m*, H $_3$ C-C(4)); 1,72 ($d \times d$, $J(5\beta,5\alpha)=16,0$, $J(5\beta,3)=2,0$, H β -C(5)); 1,32 und 1,13 (2*s*, H $_3$ C-C(1) und H $_3$ C-C(7)); 1,05-0,92 (*m*, 2H). - MS.: 190 (M^+ , 3), 172 (9), 157 (62), 132 (46), 120 (27), 119 (100), 105 (76), 91 (36), 77 (23), 71 (15).

C₁₃H₁₈O (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 82,30 H 9,70%

13. *Bestrahlung von 14 in Aceton*. Eine Lösung von 250 mg (1,15 mmol) **14** in 70 ml Aceton ($c=1,63 \cdot 10^{-2}$ M) wurde 8 Std. bestrahlt (im GC. kein **14** mehr). Nach Kugelrohrdestillation bei 110-113°/0,015 Torr wurden 234 mg (69,6%) *1 α ,5,8-Trimethyl-8 α ,9 α -epoxy-tetracyclo[5.3.1.0^{3,5}.0^{4,11}]undecan-2-on (17)* als farbloses Öl isoliert. - UV.: 206 (1650). - IR. (Film): 2960, 2925, 2870, 1725 (C=O), 1455, 1435, 1385, 1125, 1035, 905, 885, 820. - NMR. (100 MHz, CDCl₃): 3,06-1,47 (*m*, 9H); 1,30, 1,23 und 1,05 (3*s*, H $_3$ C-C(5), H $_3$ C-C(8) und H $_3$ C-C(1)). - MS.: 218 (M^+ , 22,5), 190 (6), 172 (20), 157 (68), 148 (27), 132 (35), 119 (100), 105 (62), 91 (47), 77 (38).

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,73 H 8,34%

14. *Epoxidierung von 9*. 35 mg (0,17 mmol) **9** und 35 mg (0,2 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure wurden in 5 ml CH₂Cl₂ bei RT. über Nacht gerührt. Übliche Aufarbeitung und Destillation lieferte 35 mg (92,5%) **17** als farbloses Öl. Die Verbindung erwies sich in allen Eigenschaften als identisch mit der unter 13. beschriebenen (GC., IR., NMR.).

15. *Bestrahlung von 18 in Äther*. Eine Lösung von 500 mg (2,3 mmol) **18** in 200 ml Äther ($c=1,15 \cdot 10^{-2}$ M) wurde unter Stickstoff 15 Std. bestrahlt. Durch präp. DC. mit Benzol/Aceton 10:1 wurden (nach abnehmenden Rf-Werten geordnet) 112 mg (25,8%) **20**, 58 mg (11,6%) **18** und 245 mg (49%) **19** erhalten. *1,5,7 α -Trimethyl-tricyclo[4.3.2.0^{3,10}]undec-4-en-2,8-dion (19)*: farblose Kristalle

von Smp. 105–106° (aus Hexan). – UV.: 210 (3990), 229 S (908). – IR. (KBr): 2970, 2950, 2930, 2870, 1775 (C=O), 1698 (C=O), 1465, 1430, 1210, 1030, 875. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,46 (*d* × *d*, *J*(4,3)=6,0, *J*=1,5, H-C(4)); 3,79 (*d* × *d* × *t*, *J*(3,10)=9,0, *J*(3,4)=6,0, *J*=1,5, H-C(3)); 2,91–2,10 (*m*, H-C(6), H-C(7), H-C(10) und H-C(11)); 2,68 und 2,42 (je *AB-d*, überlagert, *J*(*gem*)=13,0, 2H-C(9)); 1,90–1,60 (*m*, Hβ-C(11)); 1,80 (br. *s*, überlagert, H₃C-C(5)); 1,30 (*s*, H₃C-C(1)); 1,28 (*d*, J(H₃C-C(7), 7)=7,0, H₃C-C(7)). – MS.: 190 (*M*⁺ – CO, 1,5), 147 (2), 135 (15,5), 126 (100), 119 (37), 111 (55,5), 93 (83), 91 (45), 77 (40).

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 76,81 H 8,43%

Nach langer Bestrahlung (50 Std.) von 3,3 g (15,1 mmol) **18** in 300 ml Äther (*c*=5,05 · 10⁻²M) konnten weder **18** noch **19** nachgewiesen werden. Chromatographie an Kieselgel mit Benzol ergab 1,6 g (56%) *1,4,6α-Trimethyl-tricyclo[3.3.2.0^{2,9}]dec-3-en-7-on (20)*, farbloses Öl nach Destillation bei 54–58°/0,008 Torr. – UV.: 210 (6980), 270 (197), 282 S (159); min. 261 (181). – IR. (Film): 3010, 2965, 2925, 2870, 1710 (C=O), 1450, 1435, 1380, 835. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 5,84–5,70 (*m*, H-C(3)); 2,82 (*d*, *J*(8α, 8β)=12,5, Hα-C(8)); 2,54 (br. *qa*, *J*(6, H₃C-C(6))=7,0, H-C(6)); 2,30 (*d*, *J*(8β, 8α)=12,5, Hβ-C(8)); 2,05–1,84 (*m*, Hα-C(10) und H-C(5)); 1,88 (br. *s*, überlagert, H₃C-C(4)); 1,61 (*d* × *d* × *d* × *d*, *J*(10β, 10α)=14,0, *J*(10β, 9)=6,4, *J*(10β, 5)=2,0, *J*(10β, 2)=1,0, Hβ-C(10)); 1,43–1,18 (*m*, H-C(2) und H-C(9)); 1,24 (*s*, überlagert, H₃C-C(1)); 1,06 (*d*, *J*(H₃C-C(6), 6)=7,0, H₃C-C(6)). – MS.: 190 (*M*⁺, 57), 134 (75), 122 (28,5), 119 (100), 105 (34), 91 (41), 77 (25).

C₁₃H₁₈O (190,27) Ber. C 82,06 H 9,54% Gef. C 82,04 H 9,68%

16. *Bestrahlung von 18 in Aceton*. Eine Lösung von 1,0 g (45,8 mmol) **18** in 200 ml Aceton (*c*=2,3 · 10⁻¹M) wurde unter Stickstoff 130 Min. bestrahlt. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand an Kieselgel mit Benzol/Aceton 20:1 chromatographiert und aus Hexan umkristallisiert: 780 mg (78%) *4α,7α,10-Trimethyl-tetracyclo[5.4.0.0^{3,10}.0^{9,11}]undecan-5,8-dion (21)* als farblose Prismen vom Smp. 67–68°. – UV.: 212 (1050), 285 (32); min. 237 (7). – IR. (KBr): 2985, 2970, 2960, 2920, 2890, 1710 (C=O), 1705 (C=O), 1453, 1410, 1375, 1285, 1160, 1003, 885. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 2,78–1,48 (*m*, 2H-C(8), H-C(1), H-C(4), H-C(9) und H-C(11)); 2,68 und 2,23 (je *AB-d*, überlagert, *J*(*gem*)=19,0, 2H-C(6)); 1,40 und 1,10 (2*s*, H₃C-C(7) und H₃C-C(10)); 1,08 (*d*, *J*(H₃C-C(4), 4)=6,5, H₃C-C(4)). – MS.: 218 (*M*⁺, 9,5), 203 (3), 188 (5,5), 175 (8,5), 161 (11), 147 (10,5), 126 (100), 119 (38), 111 (88), 107 (51,5), 105 (28), 93 (92), 91 (62), 79 (37) 77 (45).

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,08 H 8,19%

Als das Rohprodukt der Bestrahlung an 50 g Alox (neutral) mit Benzol/Aceton 30:1 chromatographiert wurde, bildete sich aus **21** 450 mg eines farblosen Öls, das beim Stehenlassen kristallisierte: *11-Hydroxy-1,4,7-trimethyl-pentacyclo[5.4.0.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{8,10}]undecan-3-on (22)*, farblose Prismen vom Smp. 120–121° (aus Hexan). – UV.: 205 (475). – IR. (KBr): 3430 (OH), 3035, 2950, 2930, 2870, 1720 (C=O), 1460, 1270, 1215, 1128, 1090. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 2,33–2,19 (*m*, H-C(7)); 2,18 und 1,93 (je *AB-d*, *J*(*gem*)=18,5, 2H-C(2)); 2,08 (*s*, OH); 2,00 (*d* × *d*, *J*(8,10)=7,0, *J*(8,7)=4,5, H-C(8)); 1,76 (*d*, *J*(10,8)=7,0, H-C(10)); 1,83–1,48 (*m*, H-C(5) und 2H-C(6)); 1,29 (*s*, H₃C-C(9)); 1,11 (*s*, H₃C-C(1)); 1,09 (*s*, H₃C-C(4)). Wesentlich für die Zuordnung der Signale waren NMR.-Spektren in Abhängigkeit der Konzentration von Eu(fod)₃, Fig. 2. – MS.: 218 (*M*⁺, 100), 203 (12), 190 (14), 175 (30), 161 (33), 126 (36), 122 (50), 112 (86,5), 107 (91), 93 (51), 91 (46), 77 (48,5).

C₁₄H₁₈O₂ (218,28) Ber. C 77,03 H 8,31% Gef. C 77,30 H 8,44%

17. *Umwandlung von 21 in 22*. 50 mg **21** wurden mit 3 ml 1N NaOCH₃ in Methanol bei 20° 2 Std. gerührt. Das Gemisch wurde mit wässriger Salzsäure neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Eindampfen lieferte 45 mg (90%) eines Öls, das aus Hexan Prismen vom Smp. 120–121° gab. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem unter 16. beschriebenen **22** (GC., IR., NMR.).

18. *Acylierung von 22*. 130 mg (0,6 mmol) **22**, 700 mg (6,85 mmol) Acetanhydrid und 80 mg (0,66 mmol) 4-Dimethylamino-pyridin wurden in 700 mg (6,85 mmol) Triäthylamin über Nacht bei 50° unter Stickstoff stehengelassen. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ml Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und mit 5proz. Salzsäure, 50 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen. Chromatographie an Kieselgel mit Benzol/Aceton 20:1 lieferte 70 mg (64,2%) *11-Acetoxy-1,4,9-trimethyl-pentacyclo[5.4.0.0^{4,11}.0^{5,9}.0^{8,10}]undecan-3-on (23)* als farbloses Öl, das beim Stehenlassen kristallisierte; farblose Prismen vom Smp. 97–98° (aus Hexan). – UV.: 205 (416). – IR. (KBr):

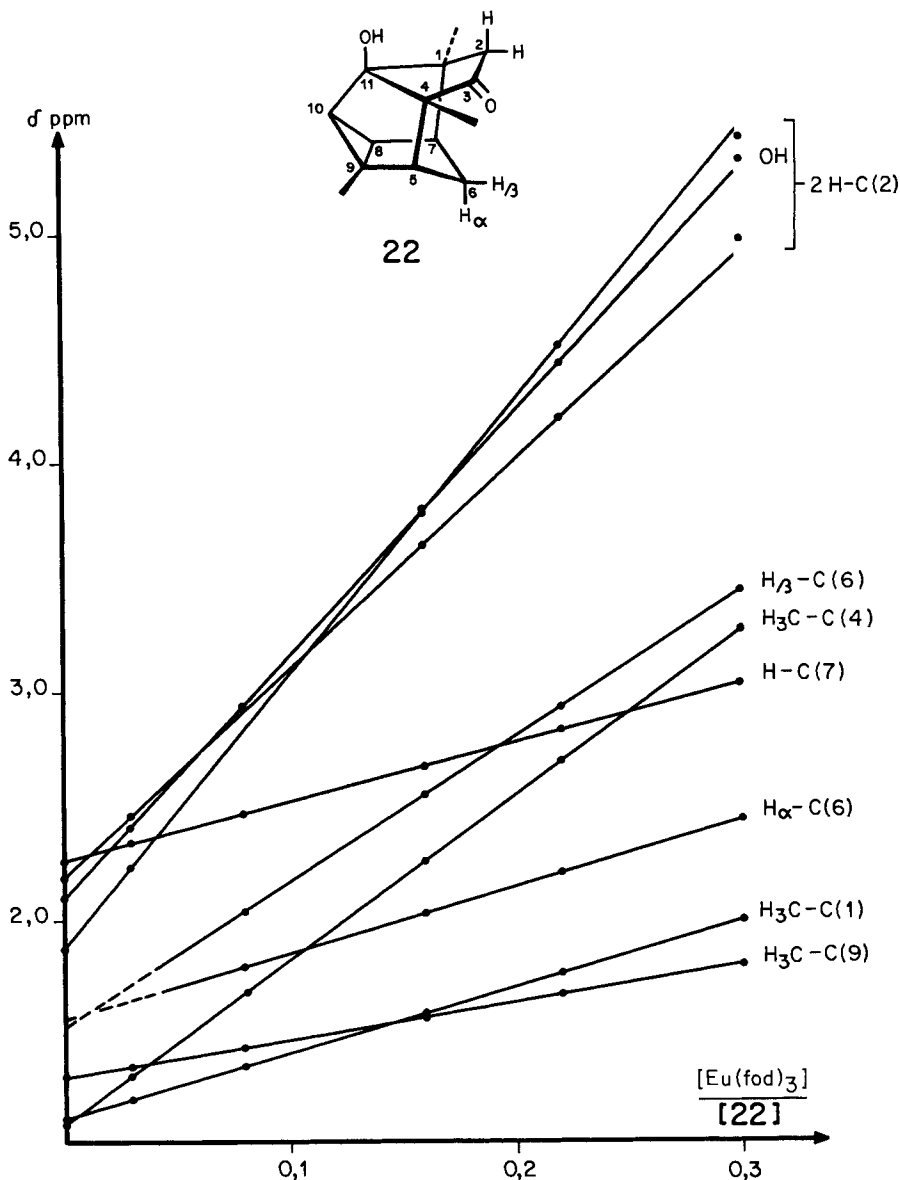


Fig. 2. Chemische Verschiebungen der Protonen von **22** als Funktion von $[\text{Eu}(\text{fod})_3]$

2980, 2960, 2940, 2890, 1740 (C=O), 1735 (C=O), 1375, 1370, 1245, 1225, 1215, 1060, 1020. - NMR. (100 MHz, CDCl_3): 2,64 (*d*, $J(10,8)=7,0$, H-C(10)); 2,34-2,21 (*m*, H-C(7)); 2,12 (*s*, 2H-C(2)); 2,10-1,98 (*m*, H-C(8)); 2,01 (*s*, überlagert, OCOCH_3); 1,92-1,83 (*m*, H-C(5)); 1,66-1,52 (*m*, 2H-C(6)); 1,34 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(9)$); 1,10 (*s*, $\text{H}_3\text{C-C}(1)$ und $\text{H}_3\text{C-C}(4)$). - MS.: 260 (M^+ , 44,5), 218 (100), 200 (26,5), 175 (35), 138 (37), 122 (49), 112 (69), 107 (71), 93 (44,5), 91 (75,5), 77 (67).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (260,32) Ber. C 73,82 H 7,74% Gef. C 74,10 H 7,49%

19. *Bestrahlung von 1,3,6-Trimethyl-tricyclo[5.4.0.0^{8,9}]undec-5-en-2-on (24) in Äther.* Eine Lösung von 300 mg (1,47 mmol) **24** in 80 ml Äther ($c = 1,84 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) wurde unter Stickstoff bestrahlt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie an Kieselgel mit Benzol wurden zuerst 66 mg (22%) Produkt **25** und dann 91 mg (30,3%) Edukt **24** erhalten. *2,5,7-Trimethyl-bicyclo[4.3.1]-deca-4,7-dien-2-carbaldehyd (25):* Öl, Destillation bei 80–82°/0,007 Torr. – UV.: 213 (2260), 262 S (184), 273 S (131). – IR. (Film): 2958, 2905, 2870, 2685, 1725 (C=O), 1445, 1435. – NMR. (100 MHz, CDCl₃): 9,36 (s, HC=O); 5,48–5,26 (m, H–C(4) und H–C(8)); 2,73–1,72 (m, 8H); 1,85 (br.s, überlagert, H₃C–C(5) oder H₃C–C(7)); 1,62 (br.s, H₃C–C(7) oder H₃C–C(5)); 1,03 (s, H₃C–C(2)). – MS.: 204 (*M*⁺, 62), 189 (11), 171 (14,5), 133 (29,5), 131 (31), 119 (67,5), 111 (100), 105 (46,5), 93 (47), 91 (50).

C₁₄H₂₀O (204,30) Ber. C 82,30 H 9,87% Gef. C 82,09 H 9,90%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *H. Greuter, Gy. Fráter & H. Schmid*, *Helv.* 55, 526 (1972); b) vollständige Mitteilung, *ibid.*, in Vorbereitung.
 [2] *K. N. Houk*, *Chem. Rev.* 76, 1 (1976).
 [3] *J. C. Dalton, M. Shen & J. J. Snyder*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 5023 (1976); *D. I. Schuster, J. Eriksen, P. S. Engel & M. A. Schexnayder*, *ibid.* 98, 5025 (1976).
 [4] *S. S. Hixson, P. S. Mariano & H. E. Zimmermann*, *Chem. Rev.* 73, 531 (1973).
 [5] *W. G. Dauben, G. Lodder & J. D. Robbins*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 3030 (1976); *B. Winter & K. Schaffner*, *ibid.* 98, 2022 (1976).
 [6] *R. C. Cookson & N. R. Rogers*, *Chem. Commun.* 1972, 809.
 [7] a) *R. R. Sauers & T. R. Henderson*, *J. org. Chemistry* 39, 1850 (1974); *R. R. Sauers & J. A. Whittle*, *ibid.* 34, 3579 (1969); *R. R. Sauers & K. W. Kelly*, *ibid.* 35, 498 (1970); b) *S. R. Kurowsky & H. Morrison*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 507 (1972); c) *J. C. Dalton & S. J. Tremont*, *ibid.* 97, 6916 (1975).
 [8] *K. J. Crandall, J. P. Arrington & R. J. Watkins*, *Chem. Commun.* 1967, 1052.
 [9] *K. Hayakawa, H. Schmid & Gy. Fráter*, *Chimia* 29, 530 (1975).
 [10] *D. I. Schuster & B. M. Resnick*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 6223 (1974).
 [11] *J. Mantzaris & E. Weissberger*, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 1873 (1974).
 [12] *W. Steglich & G. Höfle*, *Angew. Chem.* 81, 1001 (1969).
 [13] *Gy. Fráter*, *Helv.* 59, 164 (1976).
 [14] *S. L. Murov*, 'Handbook of Photochemistry', Marcel Dekker Inc., New York 1973.
 [15] *U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid*, *Helv.* 56, 75 (1973).
 [16] *K. Grob*, *Helv.* 48, 1362 (1965); *idem*, *ibid.* 51, 718 (1968).