

51. Photochemische Reaktionen

95. Mitteilung [1]

Zur Photochemie konjugierter Epoxy-enone: Die UV.-Bestrahlung von 9-Isopropyl-6-methyl-9,10-epoxybicyclo [4.4.0]dec-1-en-3-on

von Ashesh Kumar Dey und Hans Richard Wolf

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, CH-8092 Zürich

(29.XI.77)

The Photochemistry of Conjugated Epoxy-enones: Photolysis of 9-Isopropyl-6-methyl-9,10-epoxybicyclo [4.4.0]dec-1-en-3-on

Summary

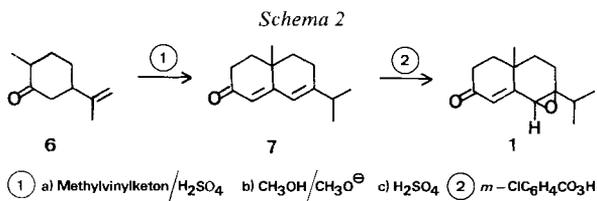
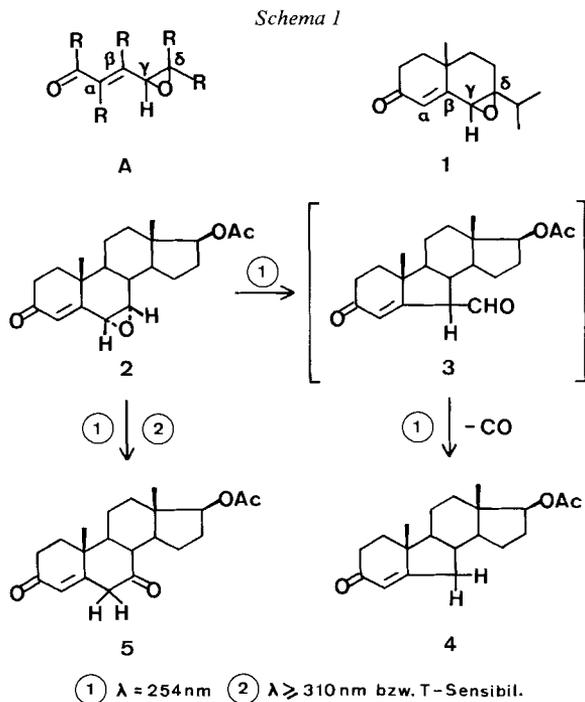
The title compound **1** undergoes on π, π^* -excitation vinylogous β -cleavage of the C(γ), O-bond and isomerizes to the unsaturated 1,5-diketone **8** (58%) and the tricyclic diketone **9** (14%). On n, π^* -excitation, however, **1** undergoes only desoxygenation to the dienone **7** (ca. 15%) besides polymerization. UV.-irradiation of **1** ($\lambda \geq 347$ nm) in the presence of tributyl-stannane gives **7** in 85% yield; in the presence of tributyl-stannane- d_1 **1** yields **13**, the deuterated analogon of **7** (85% yield; d_1 ca. 50%); **7** has been proven to be stable on π, π^* - as well as on n, π^* -excitation.

1. Einleitung. - Die vorliegende Arbeit ist Teil einer systematischen Untersuchung der Photochemie α, β -ungesättigter γ, δ -Epoxyketone [1-2]. Sie setzt Versuche zur Abklärung konformativer Effekte fort und schliesst an Untersuchungen an, die sich mit der Frage des Einflusses von Alkylsubstituenten am Epoxy-enonchromophor **A** (s. *Schema 1*) befassen. Mit der Modellverbindung **1** wurde ein Substrat gewählt, das am Oxiran *Trisubstitution* aufweist und bei dem der Chromophor **A** in einem *Bicyclus* eingebettet ist. Konstitutionell gleicht **1** hierin dem Steroid **2**, mit dessen UV.-Bestrahlung in unserem Laboratorium vor Jahren erstmals die Photochemie eines α, β -ungesättigten γ, δ -Epoxyketons untersucht wurde [3] (vgl. *Schema 1*). Im Gegensatz zu **2** ist **1** am C(δ) des Epoxy-enonchromophors durch einen Isopropylrest substituiert. So schien es uns auch im Vergleich mit den Ergebnissen der Photolyse von **2** von Interesse zu überprüfen, welche Photoreaktionen das flexiblere Substrat **1** zeigt und ob auch bei **1** Unterschiede im Reaktionsverhalten bzgl. n, π^* - versus π, π -Anregung auftreten.

Zur Herstellung von **1** (s. *Schema 2*) wurde Dihydrocarvon **6** [4] mit Methylvinylketon kondensiert und das zu 40% anfallende Dienon **7** mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Epoxy-enon **1**¹⁾ (47%) oxidiert.

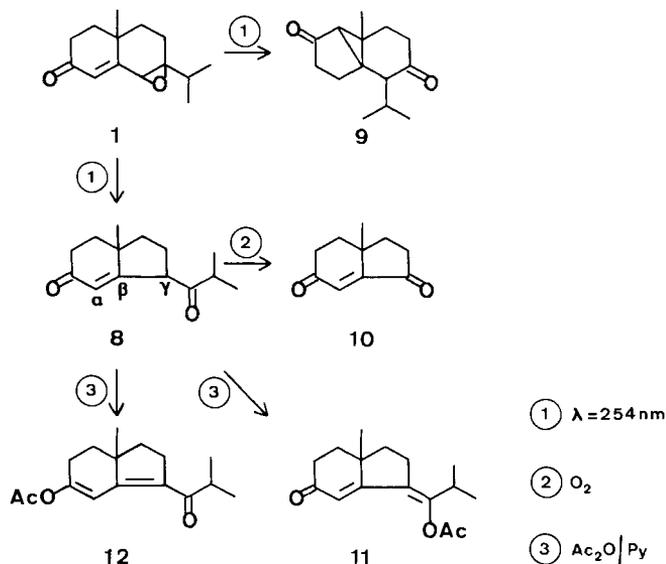
¹⁾ Den ¹³C-NMR.-Daten gemäss ist **1** eine sterisch einheitliche Verbindung; die Konfiguration von **1** wurde jedoch nicht bestimmt.

1 erwies sich als stabil; es konnte ohne Zersetzung über Kieselgel chromatographiert sowie gaschromatographisch bei 210° (5% SE-30) isoliert werden.



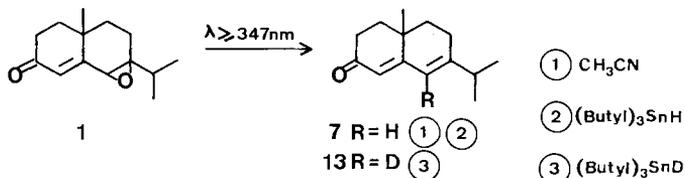
2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. π, π^* -Anregung von **1** ($\lambda = 254 \text{ nm}$) (s. Schema 3). Die Photolyse einer ca. 1proz. Lösung von **1** in Acetonitril (Umsatz: 75%) ergab das 1,5-Diketon **8** (58%), das einen Cyclopropanring enthaltende Diketon **9** (14%) sowie Polymere (28%) (GC.- und ¹H-NMR.-Analyse). **8** erwies sich im Unterschied zu **9** als äusserst sauerstoffempfindlich und reagierte an der Luft wie auch bei der Säulenchromatographie zum 1,4-Diketon **10**. Um die Oxydation von **8** zurückzudrängen, wurde in einem zweiten Bestrahlungsversuch (Umsatz von **1**: 85%) das Rohprodukt unter Argon mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin umgesetzt und dann säulenchromatographisch aufgetrennt. Hierbei wurden das Diketon **9** (3%), die Enolacetate **12** (35%) und **11** (13%) sowie Polymere (34%) isoliert.

Schema 3



2.2. n, π^* -Anregung von **1** ($\lambda \geq 347 \text{ nm}$) (s. Schema 4). Es wurden 0,5proz. bzw. 50proz. Lösungen des Epoxy-enons in Acetonitril bestrahlt. Neben Polymerenbildung trat lediglich Umwandlung von **1** zum Dienon **7** (11% bzw. 18%) auf (GC.- und $^1\text{H-NMR}$ -Analyse). Das gleiche Verhalten zeigte **1** bei der Photolyse in Benzol unter Ausschluss von Sauerstoff, in Benzol in Gegenwart von Sauerstoff sowie bei der Bestrahlung in 2-Propanol.

Schema 4



Weiterhin wurde **1** in Benzol in Gegenwart eines 2,5fachen Überschusses an Tributylstannan bestrahlt, wobei das Dienon **7** in einer Ausbeute von 85% anfiel²⁾. Bei der Photolyse von **1** in Anwesenheit von $(\text{Butyl})_3\text{SnD}$ fiel das deuterierte Dienon **13** (d_1 ca. 50%) zu 85% an.

Schliesslich wurden unter gleichen Bedingungen ca. 16proz. Lösungen von **1** in Aceton- d_6 bzw. in Acetonitril- d_3 im $^1\text{H-NMR}$ -Messrohr (Pyrex) bestrahlt ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) und der Photolyseverlauf $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Beide

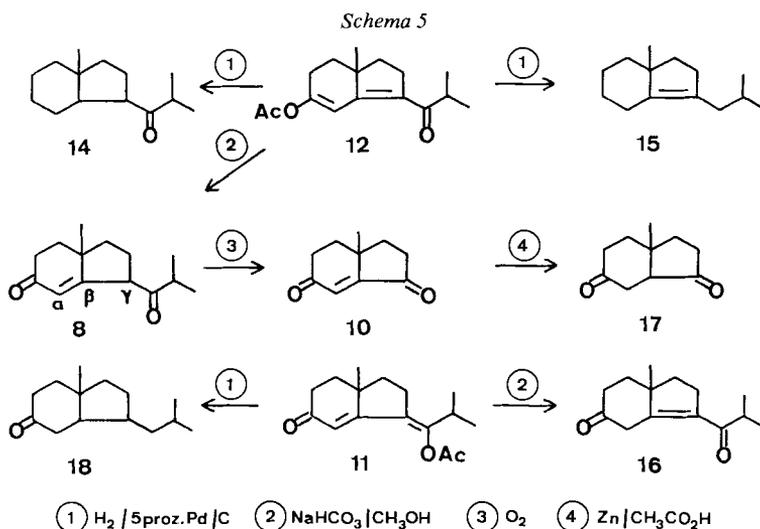
2) Wurde die Reaktandlösung parallel zur Photolyse im Dunkeln aufbewahrt, so trat keine Reaktion ein.

Proben zeigten übereinstimmende Bildung von **7** und Polymeren, so dass eine Triplettsensibilisierung von **1** durch Aceton-d₆ ausgeschlossen werden kann.

2.3. *Nachbestrahlungsversuche.* Das unter n, π^* -Anregung von **1** gebildete Dienon **7** erwies sich bei fortgesetzter Bestrahlung in Acetonitril mit Licht von $\lambda = 254$ nm bzw. $\lambda \geq 347$ nm als stabil (s. exper. Teil).

3. **Struktur der Produkte.** - 3.1. *Das zu 1 isomere Photoprodukt 8* (s. Schemata 3 und 5) liegt in CCl₄-Lösung dem IR.-Spektrum zufolge z. T. enolisiert vor (s. exper. Teil). **8** zeigt positive FeCl₃-Enolreaktion und wird in Essigsäure-anhydrid/Pyridin quantitativ in die Enolacetate **11** und **12** übergeführt (vgl. Schema 3). Die Ketoform von **8** ist im IR.-Spektrum durch Carbonylbanden bei 1715, 1678 und 1670 cm⁻¹ charakterisiert. In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **8** zeigt das MS. als Basisfragment m/e 150 (Abspaltung des 2-Methylpropionyl-Restes). Dem ¹H-NMR.-Spektrum zufolge stellt **8** ein (2:1)-Gemisch von C(γ)-Epimeren dar (bzgl. ¹H-NMR.-Daten und Entkopplungsexperimente s. exper. Teil). Wie erwähnt ist **8** äusserst sauerstoffempfindlich und erfährt vermutlich am C(γ) Auto-oxydation, der unter Fragmentierung die Bildung des ungesättigten 1,4-Diketons **10** folgt (s. Schema 3). Mit Zinkstaub in Eisessig wurde **10** zum gesättigten 1,4-Diketon **17** reduziert, das im IR.-Spektrum eine Carbonylbande bei 1742 (Fünfringketon) sowie bei 1717 cm⁻¹ (Sechsringketon) aufweist (Schema 5).

Wie oben gezeigt, ist es zweckmässig, **8** in Form seiner stabilen Enolacetate **11** und **12** zu isolieren. Die Struktur der Acetate stützt sich u.a. auf das Ergebnis ihrer Hydrolyse mit gesättigter methanolischer NaHCO₃-Lösung. So wurde aus **12** das ursprüngliche Photolyseprodukt **8** zurückerhalten, wogegen **11** in das ungesättigte, zu **8** isomere 1,5-Diketon **16**³⁾ übergeführt wurde (s. Schema 5). Schliesslich wur-



³⁾ Im Unterschied zum Doppelbindungsisomer **8** ist **16** gegenüber Sauerstoff stabil.

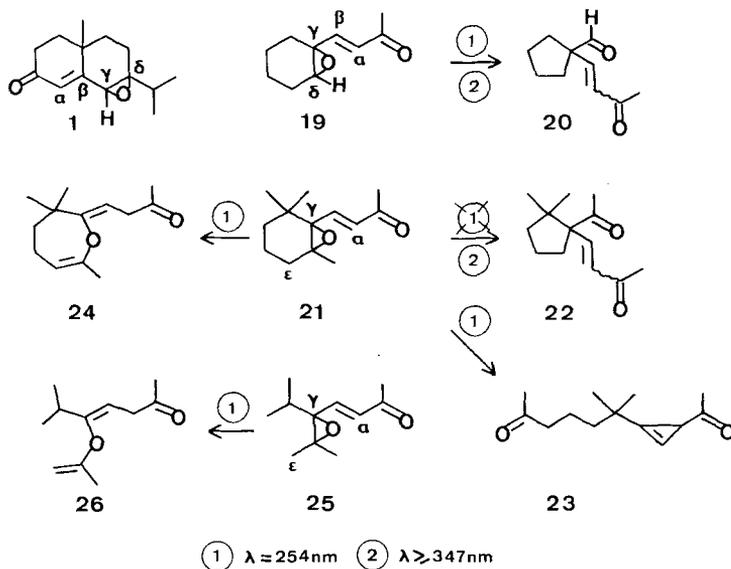
⁴⁾ Die Struktur ergibt sich eindeutig aus den Daten der Instrumentalanalyse (s. exper. Teil).

den die Enolacetate **11** und **12** über 5proz. Pd/C in Äthanol hydriert. Bei der Reduktion von **12** fielen das Isopropylketon **14**⁴) (22%) und der Kohlenwasserstoff **15**⁴) (34%) an, wogegen aus **11** das Sechsringketon **18**⁴) (44%) gebildet wurde (bzgl. der Hydrierung der Enolacetate **11** und **12** vgl. auch [3]).

3.2. *Diketon 9* (s. *Schema 3*). Die Strukturzuordnung stützt sich auf die Daten der Instrumentalanalyse. So weisen u.a. die Multiplizität und chemische Verschiebung der Signale des ¹³C-NMR.-Spektrums auf das Vorliegen der Struktur **9** hin (s. exper. Teil). Erwähnt sei noch das IR.-Spektrum, das durch Carbonylbanden bei 1738 (Schulter) und 1732 cm⁻¹ bzw. bei 1705 cm⁻¹ das Vorliegen eines Fünf- bzw. eines Sechsringketons belegt.

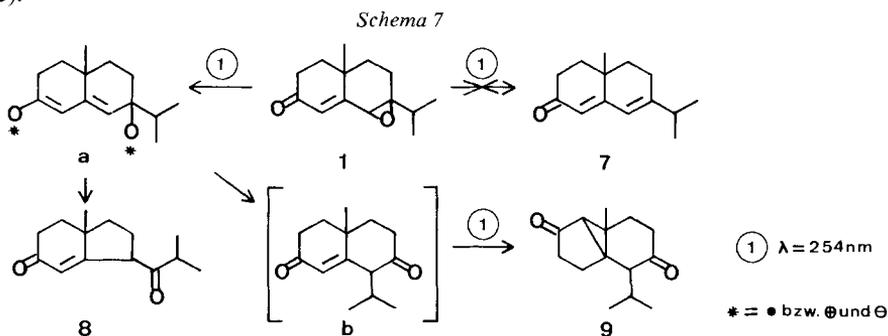
4. *Diskussion.* - Die Untersuchung von **1** wurde infolge der Ergebnisse der Photolyse des Epoxy-enons **19** [1] aufgenommen. Mit **19** hatten wir in der Versuchsreihe zur Photochemie α,β -ungesättigter γ,δ -Epoxyketone unsere erste Modellverbindung gewählt, die *Trisubstitution am Oxiran* aufwies. Unter n,π^* - wie auch unter π,π^* -Anregung zeigte **19** (*E/Z*)-Isomerisierung der Enonseitenkette sowie photochemische vinyloge β -Spaltung der C(γ),O-Epoxidbindung, die zur Bildung isomerer Ringverengungsprodukte der Struktur **20** führte [1] (s. *Schema 6*). In seiner Photochemie unterschied sich **19** stark von strukturverwandten, am Epoxid *tetrasubstituierten* Epoxy-enonen. So zeigte das β -Jononepoxid **21** die **19**→**20** entsprechende Photoisomerisierung nicht unter π,π^* -, sondern *nur* unter n,π^* -Anregung. Weiterhin erfuhr **21** im Unterschied zu **19** bei der Photolyse mit kurzwelligem Licht (π,π^* -Anregung) u. a. Photoisomerisierung zu Produkten, deren Bildung eine Spaltung der C(γ),C(δ)-Bindung einschliesst (z. B. **21**→**23** bzw. **21**→**24**, s. *Schema 6*) [1].

Schema 6



Während in **21** die (C-C)-Bindung des Oxirans Teil eines carbocyclischen Sechsrings ist und der Enonrest des Chromophors als Seitenkette vorliegt, liegt beim Epoxy-enon **1** der Chromophor in einem Bicyclus. **1** gleicht hierin dem eingangs erwähnten Steroid-Epoxy-enon **2** (s. *Schema 1*), trägt jedoch am C(δ) im Unterschied zu **2** einen Isopropylsubstituenten. Mit der Einführung dieses Substituenten sollte für den Fall, dass bei **1** eine zu **2**→**3** analoge Photoisomerisierung auftreten sollte, die Möglichkeit einer Photodecarbonylierung vom Typus **3**→**4** (s. *Schema 1*) von vornherein eingeschränkt werden. Im weiteren galt es abzuklären, ob sich auch das bicyclische Epoxy-enon **1** unter π, π^* -Anregung in Analogie zu den Photoreaktionen **21**→**24** [1] bzw. **25**→**26**⁵⁾ [2a] (s. *Schema 6*) unter C(γ), C(δ)-Bindungsspaltung zu einem Enoläther isomerisiert.

Das Produktenbild der π, π^* -Anregung von **1** ($\lambda = 254 \text{ nm}$) zeigt keine Produkte einer C(γ), C(δ)-Spaltung. Es wird lediglich C(γ), O-Spaltung (**1**→**a**) beobachtet, wobei sich das Spaltprodukt **a** in einem Hauptprozess unter Ringverengung (1,2-Alkylverschiebung) zum ungesättigten 1,5-Diketon **8**⁶⁾ stabilisiert und in einer Nebenreaktion unter 1,2-Wanderung des Isopropylsubstituenten in das zu **8** isomere 1,5-Diketon **b**⁷⁾ reagiert. Die nicht isolierte Verbindung **b**⁷⁾ reagiert vermutlich rasch unter π, π^* -Anregung im Sinne einer «Typ A»-Photoisomerisierung [5] zur Cyclopropanverbindung **9** (s. *Schema 7*). Schliesslich sei im Hinblick auf die Ergebnisse der Photolyse von **1** bei langwelligem Licht (s. unten) erwähnt, dass unter π, π^* -Anregung **1** keine Desoxygenierung zu **7** erfährt (GC.- und ¹H-NMR.-Analyse).



Im Gegensatz zu allen von uns bisher untersuchten Epoxy-enonen ergibt **1** bei der n, π^* -Anregung keine Photoisomeren. Bei der ¹H-NMR.-Kontrolle des Reaktionsverlaufes wird neben Polymerisierung nur die Bildung kleiner Mengen des Dienons **7**⁸⁾ (ca. 15%) nachgewiesen. Für **7** kann z.Z. kein plausibler Bildungs-

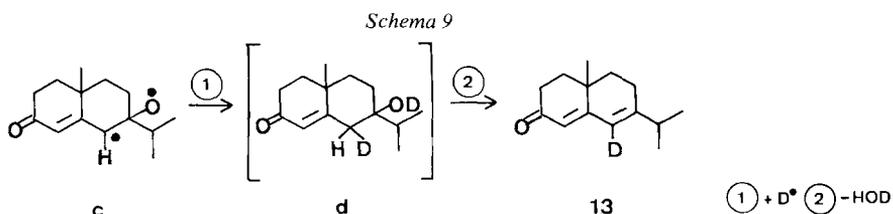
⁵⁾ Bei der π, π^* -Anregung von **25** wird **26** zu 50% erhalten; bzgl. des Bildungsmechanismus von **26** s. [1] [2a].

⁶⁾ Die Reaktion **1**→**8** belegt die Möglichkeit des Auftretens von **3** bei der Umwandlung **2**→**4** (s. *Schema 1*).

⁷⁾ Bei der Acetylierung des Photolyse-Rohproduktes wurden neben **9** nur die Enolacetate von **8**, die Verbindungen **11** und **12**, isoliert (s. *Schema 3*).

⁸⁾ Aufgrund der ¹H-NMR.- und GC.-Analysen liegt **7** nicht als Verunreinigung in den Reaktionslösungen vor. Wie Nachbestrahlungsversuche zeigen, ist **7** unter den Bestrahlungsbedingungen stabil und trägt nicht zur beobachteten Polymerenbildung bei (bzgl. der Photochemie von Dienonen wie **7** s. [6]).

mechanismus vorgeschlagen werden. Es sei betont, dass die Umwandlung **1** \rightarrow **7** weder auf die Einwirkung von externem Sauerstoff (O_2 -Bildung) noch auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt werden kann (s. exper. Teil). Weiterhin besteht für den Prozess **1** \rightarrow **7** keine Konzentrationsabhängigkeit bzgl. **1**⁹⁾. In Gegenwart von Tributylstannan jedoch ergibt die Photolyse von **1** das Dienon **7** in einer Ausbeute von 85%, wobei unter Verwendung von Tributylstannan- d_1 in **7** Deuterium eingebaut wird (**1** \rightarrow **13**, d_1 ca. 50%). Es ist denkbar, dass in Gegenwart von Tributylstannan- d_1 , das bei der Bestrahlung als Quelle von atomarem D in den Reaktionsablauf eingreifen kann, nach der $C(\gamma)$, O-Photospaltung von **1** das Spaltprodukt **c** mit D-Atomen im Sinne von **c** \rightarrow **d** reagiert, und sich **d** hierauf spontan zu **13** dehydriert¹⁰⁾ (s. Schema 9). Eine Absättigung von **c** durch H-Atome ist in Acetonitril und Benzol vermutlich auszuschliessen, so dass in diesen Lösungsmitteln ein Mechanismus **c** \rightarrow **d** \rightarrow **7** wenig wahrscheinlich ist.



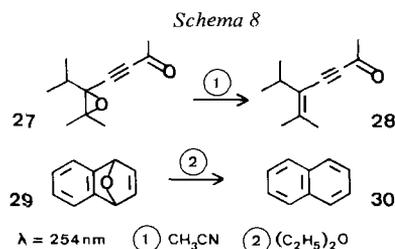
Die Diskussion der Bestrahlungsergebnisse abschliessend darf gesagt werden: konjugierte Epoxy-enone, deren Chromophor in einem Bicyclus liegt, erfahren bei der π, π^* -Anregung offenbar nur vinyloge β -Spaltung der $C(\gamma)$, O-Bindung.

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

Experimenteller Teil

Allgemeine Bedingungen. Vgl. [9]. Bei den Bestrahlungen kamen folgende Lichtquellen zur Anwendung: *Lampe A:* Hg-Niederdruckbrenner TNM 15132 (Quarzlampen GmbH, Hanau); *Lampe B:* 125 W Hg-Mitteldruckbrenner (Philips). *Versuchsordnung I:* Die Proben wurden in Ampullen in äquidistanter Anordnung zur Lichtquelle unter magnetischer Rührung bestrahlt. *Versuchsordnung II:* Die Lichtquelle befand sich in einem wassergekühlten Lampenschacht, der zentral in die Photolyse-lösung getaucht wurde; das Reaktionsgut wurde magnetisch gerührt. *Versuchsordnung III:* Es wurde

⁹⁾ Eine zu **1** \rightarrow **7** analoge Desoxygenierung wiesen wir kürzlich bei der Photolyse des Epoxy-inons **27** nach [7], das in kleinen Mengen zu **28** reagierte (s. Schema 8). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch der Befund von Polovsky & Frank [8], dass 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalin (**29**) bei der Bestrahlung in geringem Masse Desoxygenierung zu Naphthalin (**30**) erfährt.

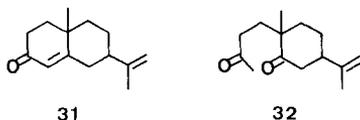


¹⁰⁾ Ein Alkohol der Struktur **d** konnte nicht nachgewiesen werden.

in einem NMR.-Messrohr bestrahlt (100proz. UV.-Transmission oberhalb $\lambda=300$ nm; bei der Verwendung der Lampe A wurde ein Quarz-NMR.-Messrohr eingesetzt). *Filter A*: Eine Lösung von 750 g Natriumbromid und 8 g Bleinitrat in 1 l Wasser. Der Verlauf der Photolysen wurde gas-chromatographisch (GC.-Analyse; 5proz. SE-30, 210°) sowie dünnschichtchromatographisch (DC.) verfolgt. Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle der Bestrahlungen kam ein *Varian* T-60-NMR.-Spektrometer (60 MHz) zur Verwendung. *Abkürzungen*: *qa* = Quadruplett; *qi* = Quintuplett.

1. Herstellung des Epoxy-enons 1. - 1.1. *Herstellung von 7* (unter Berücksichtigung von [10-13], s. *Schemata 2 und 10*). 30 g (0,2 mol) Dihydrocarvon **6** [4] wurden zusammen mit 21,9 g (0,31 mmol) frisch destilliertem Methylvinylketon in 100 ml abs. Benzol aufgenommen, die Lösung mit 0,25 ml konz. H_2SO_4 -Lösung versetzt und 24 Std. unter Argon unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgut wurde in Hexan aufgenommen, neutral gewaschen und aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes ergab bei 40-45°/0,01 Torr 6,1 g **6**, bei 46-70°/0,01 Torr 2,7 g Mischfraktion, die u. a. **6**, **31**, **32** und **7** enthielt, und bei 75-93°/0,01 Torr 18,6 g Gemisch aus 20% **6**, 26% **31**, 31% **32**, 16% **7** und 7% nicht identifizierter Produkte (GC.-Analyse). Die hochsiedende Fraktion wurde in 50 ml abs. Methanol gelöst und bei 0° langsam und unter starkem Rühren zur Lösung von 3 g Natriummethylat in 50 ml abs. Methanol gegeben. Darauf wurde 12 Std. bei RT. gerührt, mit Äther verdünnt, neutral gewaschen und aufgearbeitet. Als Rohprodukt fielen 18,9 g eines Gemisches aus 21% **6**, 32% **31**, 30% **7** und 15% nicht identifizierter Produkte an (GC.-Analyse). Dieses wurde in 20 ml Äthanol gelöst und bei 0° zu 180 ml 50proz. H_2SO_4 -Lösung getropft, über Nacht bei RT. gerührt und mit Äther aufgearbeitet. Die Chromatographie des Rohproduktes (14,1 g) über Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 ergab 2,1 g Carvenon [14] und 9,6 g (40%) reines **7** [10] vom Sdp. 120°/0,03 Torr; Smp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons (aus Äthanol) 172-174° ([10]: 171-172,5°).

Schema 10



2.2. *Epoxydierung von 7*. 1,098 g (5,38 mmol) **7** in 60 ml CH_2Cl_2 wurden auf 0° gekühlt und tropfenweise mit 1,02 g (ca. 7,0 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 40 ml CH_2Cl_2 unter starkem Rühren bei 0° versetzt. Dann wurde über Nacht bei RT. gerührt, mit CH_2Cl_2 verdünnt, mit 5proz. wässriger KOH-, dann mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (1,051 g) wurde über Kieselgel (*Merck, puriss.*) in Hexan/Äther 2:1 chromatographiert und ergab 142 mg (12%) Edukt **7** und 556,5 mg (47%) reines 9-Isopropyl-6-methyl-9,10-epoxybicyclo[4.4.0]dec-1-en-3-on (**1**) vom Sdp. 120°/0,03 Torr und Smp. 61-62,5° (aus Pentan), $[\alpha]_{\text{D}} = -90^\circ$ (10,3 mg in 1,080 ml CHCl_3). - UV. (0,331 mg in 10 ml Pentan): 296 (17969). UV. (4,4 mg in 5 ml Acetonitril): 350 (50). - IR.: 3030w S, 2960s, 2925s, 2870m, 1678s, 1625m, 1470m, 1452m, 1442w S, 1415m, 1385m, 1368m, 1355m, 1335m, 1320m, 1270m, 1240s, 1230s S, 1205m, 1185m, 1158w, 1148w, 1135m, 1085w, 1075w, 1035w, 1015w, 1005w, 988w, 970m, 955w, 940m, 908w, 898w, 880m, 860w, 840s, 700w. - $^1\text{H-NMR}$. (C_6D_6): 0,65 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 0,77, 0,87 (2 d, $J=7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(9)$); 0,95-1,70 (m, 2 H-C(8), 2 H-C(7), 2 H-C(5), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(9)$); 2,05-2,42 (m, 2 H-C(4)); 2,87 (s, H-C(10)); 6,00 (s, H-C(2)). - $^1\text{H-NMR}$. (CCl_4): 0,99 und 1,04 (2 d, $J=7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(9)$); 1,09 (s, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,19-2,10 (m, 2 H-C(8), 2 H-C(7), 2 H-C(5), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(9)$); 2,20-2,70 (m, 2 H-C(4)); 3,1 (s, H-C(10)); 5,92 (s, H-C(2)). - $^{13}\text{C-NMR}$.: 17,71, 18,13, 22,07 (3 *qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(9)$, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$); 19,50, 30,46, 34,23, 36,21 (4 *t*, C(4), C(5), C(7), C(8)); 33,88, 57,49, 129,94 (3 *d*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(9)$, C(10), C(2)); 32,68, 63,75, 162,32, 197,88 (4 *s*, C(6), C(9), C(1), C(3)). - MS.: 220 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 100), 205 (14), 204 (24), 191 (10), 177 (26), 176 (32), 163 (16), 161 (30), 159 (20), 149 (36), 147 (12), 139 (20), 138 (52), 135 (20), 133 (22), 131 (14), 123 (18), 122 (94), 121 (32), 119 (12), 110 (26), 109 (24), 107 (44), 105 (26), 95 (30), 94 (16), 93 (30), 92 (12), 91 (40), 83 (30), 81 (20), 79 (50), 77 (30), 69 (20), 67 (22), 65 (14), 55 (64), 53 (20), 43 (62), 41 (64).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,49 H 9,14%

2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. *Photolysen von 1 mit Licht von $\lambda=254$ nm (Lampe A; Quarz)*. 2.1.1. *In Acetonitril*. 1,103 g (5,01 mmol) **1** wurden in 100 ml Acetonitril (Versuchsordnung II;

Umsatz: 75%) bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde unter Argon abgedampft; Produktverteilung (GC.- und $^1\text{H-NMR.}$ -Analyse, abzüglich **1**): 58% **8**¹¹), 14% **9** und 28% Polymere. Die Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 ergab (abzüglich **1**) neben Polymeren 33 mg (4%) **9** und 418 mg (46%) **10**¹¹). *6-Methyl-9-(2'-methylpropionyl)bicyclo[4.3.0]non-1-en-3-on* (**8**) wurde durch präp. GC. in ca. 80proz. Reinheit (ca. 20% **10** enthaltend) isoliert¹¹). - IR. (**8** liegt z.T. enolisiert vor; positive FeCl_3 -Enolreaktion): 3140w br., 1715s, 1678s, 1670s S, 1622s, 1590s, 1205s, 875m. - $^1\text{H-NMR.}$: **8** stellt bzgl. C(γ) ein (2:1)-Gemisch zweier Diastereomeren dar; 0,98-1,24 (*m*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$), 3 H-C($3'$)); 1,24-2,22 (*m*, 2 H-C(8), 2 H-C(7), 2 H-C(5)); 2,22-2,60 (*m*, 2 H-C(4)); 2,60-3,02 (*m*, H-C(2')); 3,76-4,08 (2 *d* \times *t* überlagert, $J_1=8$, $J_2\approx 2$, H-C(9)); 5,56 und 5,78 (2 *d*, $J=2$, 1H, H-C(2)); Entkopplungsversuch: Einstrahlen bei 5,78 und bei 5,65 vereinfacht die *d* \times *t* bei 3,76-4,80 zu 2 *t*; die Einstrahlung bei 3,90 führt die *d* bei 5,56 und 5,78 in *s* über. Einstrahlen bei 2,82 im *m* von H-C(2') vereinfacht das *m* bei 0,96-1,24 stark; die Einstrahlung bei 2,60-3,02 ppm ergibt zwei *s* bei 2,74 und 2,88. - MS.: 220 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 7), 177 (52), 151 (12), 150 (100), 149 (14), 135 (22), 121 (10), 91 (16), 71 (20), 55 (14), 43 (59).

10-Isopropyl-6-methyltricyclo[4.4.0.0^{1,5}]deca-4,9-dion (**9**), Sdp. 120°/0,02 Torr. - UV. (4,1 mg in 5 ml Pentan): 280 (335). - IR.: 2960s, 2925s, 2865m, 1738s S, 1732s, 1705s, 1462m, 1458m, 1445w, 1428w, 1415m, 1380m, 1365m, 1350w, 1335w, 1325w, 1315w, 1282m, 1250m, 1230w, 1210w, 1200w, 1168m, 1142w, 1120w S, 1105m, 1082w, 1062m, 1050w, 1035w, 1022w, 998w, 980w, 960w, 940w, 925w S, 920w, 915w. - $^1\text{H-NMR.}$: 0,84 und 1,02 (2 *d*, $J=7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$); 1,22 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,28-2,60 (*m*, H-C(5), 2 H-C(3), 2 H-C(2), H-C(10), $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$, 2 H-C(8), 2 H-C(7)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 21,95, 22,25, 25,36 (3 *qa*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$); 33,10, 34,71, 36,80, 37,98 (4 *t*, C(3), C(2), C(8), C(7)); 24,81, 42,36, 43,17 (3 *d*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(10)$, C(5), C(10)); 35,96, 48,24, 205,94, 213,93 (4 *s*, C(6), C(1), C(4), C(9)). - MS.: 220 (M^+ , $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 35), 206 (17), 205 (100), 192 (21), 187 (15), 177 (22), 165 (25), 164 (68), 163 (62), 151 (12), 150 (20), 149 (68), 137 (11), 136 (28), 135 (23), 131 (14), 123 (37), 122 (15), 121 (27), 110 (13), 109 (15), 107 (20), 105 (14), 97 (20), 93 (18), 91 (27), 81 (13), 79 (24), 77 (23), 67 (13), 55 (27), 43 (30), 41 (39).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,21 H 9,17%

6-Methylbicyclo[4.3.0]non-1-en-3,9-dion (**10**), Sdp. 120°/0,02 Torr. - UV. (0,320 mg in 25 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 255 (12556). - IR.: 2960s, 2930s, 2910m S, 2860m, 1730s, 1688s, 1635m, 1462m, 1445m, 1410m, 1375m, 1340w, 1320m, 1290m, 1265s, 1220m, 1200s, 1190m S, 1150s, 1100s, 1035w, 1000w, 980w, 970w, 945w, 930w, 915w, 885s, 840m. - $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3): 1,34 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,58-2,36 (*m*, 2 H-C(7), 2 H-C(5)); 2,40-2,92 (*m*, 2 H-C(8), 2 H-C(4)); 6,26 (*s*, H-C(2)). - $^{13}\text{C-NMR.}$: 22,66 (*qa*, $\text{CH}_3-\text{C}(6)$); 33,93, 35,11, 36,07, 36,90 (4 *t*, C(7), C(8), C(4), C(5)); 121,89 (*d*, C(2)); 39,58 (*s*, C(6)); 160,93 (*s*, C(1)); 199,25, 206,52 (2 *s*, C(9), C(3)). - MS.: 164 (M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 70), 137 (10), 136 (100), 122 (32), 121 (16), 108 (10), 107 (10), 80 (40), 79 (32), 77 (12), 66 (12).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,20) Ber. C 73,14 H 7,37% Gef. C 72,86 H 7,38%

2.1.2. In Acetonitril mit nachfolgender Umsetzung des Rohproduktes mit Essigsäure-anhydrid/Pyridin. 1,036 g (4,7 mmol) **1** wurden in 90 ml Acetonitril (Versuchsordnung II; Umsatz: 82%) bestrahlt (GC.-Analyse). Das Lösungsmittel wurde unter Argon abgedampft, der Rückstand in 20 ml Essigsäure-anhydrid/Pyridin 1:1 gelöst und 12 Std. bei RT. unter Argon gerührt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 chromatographiert, wobei 32 mg (3%) **9**, 129 mg (13%) **11**, 332 mg (35%) **12** sowie 369 mg (34%) Polymere erhalten wurden. *9-(1'-Acetoxy-2'-methylpropyliden)-6-methylbicyclo[4.3.0]non-1-en-3-on* (**11**), Sdp. 125°/0,04 Torr. - UV. (0,0988 mg in 10 ml Pentan): 290 (19623). - IR.: 3090w, 2975s, 2935s, 2875m, 2860m S, 1765s, 1670s, 1655w, 1630s, 1580m, 1468w, 1455w, 1445w, 1430w, 1385m, 1375m S, 1365m, 1352m, 1315w, 1278w, 1250w, 1225m S, 1210s, 1190s, 1155m, 1130s, 1120m, 1085w, 1052m, 1012m, 1000w S, 950w, 932m, 920w, 910w, 888w, 840w. - $^1\text{H-NMR.}$: 1,03 (*d*, $J=7$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(2')$), 3 H-C($3'$)); 1,10 (*s*, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$); 1,38-2,10 (*m*, 2 H-C(5), 2 H-C(7)), 2,12 (*s*, CH_3COO); 2,20-2,94 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(8), H-C(2')); 6,77 (*d*, $J=2$, H-C(2)). - MS.: 262 (M^+ , $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 14), 219 (15), 220 (100), 205 (60), 192 (19), 191 (30), 177 (13), 164 (17), 149 (10), 91 (11), 55 (14), 43 (40).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (262,34) Ber. C 73,25 H 8,45% Gef. C 73,07 H 8,61%

¹¹) Die Verbindung **8** erwies sich als sauerstoffempfindlich und konnte präparativ nicht ohne Umwandlung zu **10** isoliert werden.

3-Acetoxy-6-methyl-9-(2'-methylpropionyl)bicyclo[4.4.0]nona-2,9-dien (= (3-Acetoxy-6-methyl-bicyclo[4.3.0]nona-2,9-dien-9-yl)-isopropylketon **12**) konnte nicht ohne Zersetzung destilliert werden. - UV. (0,071 mg in 10 ml Pentan 282 (19188). - IR.: 3000m S, 2960s, 2928s, 2900m S, 2880m, 2860w, 1765s, 1665s, 1642s, 1565w, 1470m, 1455m, 1442w, 1430w, 1420w, 1380m, 1368s, 1358m, 1348w, 1325m, 1292m, 1275w, 1205s, 1182s, 1170s, 1160m, 1130s S, 1120s, 1098m, 1035m, 1015m, 995m, 965w, 940w, 925w, 902m, 890w, 860w, 668w, 630w. - ¹H-NMR.: 1,14 (2 d, J=7, H₃C-C(2')), 3 H-C(3') überlagert durch s von H₃C-C(6)); 1,18 (s, H₃C-C(6)); 1,46-2,10 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(7)); 2,14 (s, CH₃COO); 2,20-3,08 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(8), H-C(2'')); 6,32 (d, H-C(2)). - MS.: 262 (M⁺, C₁₆H₂₂O₃, 3), 220 (13), 178 (11), 177 (100), 166 (13), 43 (17).

C₁₆H₂₂O₃ (262,34) Ber. C 73,25 H 8,45% Gef. C 73,11 H 8,54%

2.2. Photolysen von **1** mit Licht von $\lambda \geq 280$ nm (Lampe B; Pyrex). 2.2.1. In Acetonitril-d₃. 96 mg (0,44 mmol) **1** wurden in 0,5 ml Acetonitril-d₃ (Versuchsordnung III; Reaktand-Umsatz: ca. 70%) bestrahlt. Die ¹H-NMR.-spektroskopische Kontrolle des Photolyseverlaufes zeigte neben Polymerenbildung (Auftreten unstrukturierter Signalhaufen im Bereich der aliphatischen H-Atome) lediglich die Bildung des Dienons **7**; beim Abbruch der Photolyse lagen **1** und **7** im Verhältnis 2:1 vor.

2.2.2. In Aceton-d₆. 102 mg (0,46 mmol) **1** wurden in 0,5 ml Aceton-d₆ wie unter 2.2.1 bestrahlt. Bei der gleichen Bestrahlungsdauer betrug der Umsatz an **1** ca. 60%. Wie bei 2.2.1 wurde ¹H-NMR.-spektroskopisch neben ausgeprägter Polymerenbildung nur die Bildung von **7** nachgewiesen. Beim Abbruch der Photolyse lagen **1** und **7** im Verhältnis 2:1 vor.

2.3. Photolysen von **1** mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm (Lampe B; Filter A). 2.3.1. In Acetonitril. a) 1,014 g (4,61 mmol) **1** wurden in 200 ml Acetonitril (ca. 0,5proz. Lösung) 20 Std. in der Versuchsordnung II bestrahlt (laut DC.-Kontrolle enthielt die PhotolyseLösung noch Edukt **1**). Das nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt bestand aus **1**, **7** und Polymeren (¹H-NMR.-Analyse) und ergab nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Cyclohexan/Aceton 20:10:1 neben Polymeren 201 mg eines Gemisches von **1** und **7**; die ¹H-NMR.-Analyse ergab (abzüglich **1**) für **7** eine Ausbeute von ca. 11%.

b) 251 mg (1,14 mmol) **1** wurden in 0,5 ml CH₃CN (ca. 50proz. Lösung) in der Versuchsordnung I bestrahlt (GC.-Kontrolle; Reaktand-Umsatz: ca. 70%). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei 135°/0,05 Torr destilliert, wobei 59,1 mg (23%) eines Gemisches aus **1** und **7** erhalten wurden; Ausbeute an **7** (abzüglich **1**) laut ¹H-NMR.-Analyse: 18%.

2.3.2. In Acetonitril-d₃. 103 mg (0,468 mmol) **1** wurden in 0,5 ml Acetonitril-d₃ (ca. 17proz. Lösung) in der Versuchsordnung III bestrahlt (Reaktand-Umsatz: ca. 75%; GC.-Analyse). Der ¹H-NMR.-spektroskopischen Kontrolle der Photolyse zufolge trat neben Polymerenbildung nur Umwandlung von **1** zu **7** auf. Es wurde eingedampft und das Rohprodukt bei 135°/0,05 Torr destilliert. Als Destillat fielen 23 mg (22%) eines Gemisches von **1** und **7** an, das zu ca. 80% **7** enthielt (Ausbeute von **7** ca. 18%).

2.3.3. Versuch zur Sauerstoffabhängigkeit der Bildung von **7**. 161 mg (0,73 mmol) **1** wurden in 1 ml Acetonitril-d₃ aufgenommen und die Lösung auf 2 NMR.-Messrohre verteilt. Die Lösung der einen Probe wurde 3fach im Gefrier-Tau-Cyclus bei 10⁻⁵ Torr entgast. Beide Proben wurden sodann in der Versuchsordnung III bestrahlt. Der Photolyseverlauf war in beiden Proben gleich und entsprach demjenigen von 2.3.2.

2.3.4. In Benzol. a) 111 mg (0,5 mmol) **1** wurden in 2 ml Benzol (ca. 5proz. Lösung) in der Versuchsordnung I bis zu einem Umsatz von ca. 85% bestrahlt (GC.-Kontrolle). Die Destillation des Rohproduktes bei 140°/0,05 Torr ergab 24 mg (21%) eines Gemisches aus **1** und **7**. Abzüglich **1** betrug die Ausbeute für **7** ca. 7% (¹H-NMR.-Analyse).

b) 312 mg (1,42 mmol) **1** wurden in 1 ml Benzol (ca. 30proz. Lösung) wie unter a) bestrahlt, aufgearbeitet und analysiert: 68,2 mg (22%) eines Gemisches aus **1** und **7** (abzüglich **1** ca. 15% **7**).

2.3.5. In Benzol-d₆. 92 mg (0,42 mmol) **1** wurden in 0,5 ml Benzol-d₆ (ca. 16proz. Lösung) in der Versuchsordnung III bis zu einem Umsatz von ca. 80% bestrahlt (GC.-Kontrolle). Neben starker Polymerenbildung wurde nur Umwandlung von **1** zu **7** beobachtet (¹H-NMR.-Kontrolle).

2.3.6. In 2-Propanol. 1,012 g (4,6 mmol) **1** wurden zusammen mit 500 mg Na₂CO₃ in 200 ml 2-Propanol 15 Std. bestrahlt. Die PhotolyseLösung, die laut DC. noch **1** enthielt, wurde eingedampft und das Rohprodukt über Kieselgel in Hexan/Cyclohexan/Aceton 20:10:1 chromatographiert: 131 mg (13%) **1** und 60,7 mg (6%) **7**.

2.3.7. In Benzol in Gegenwart von (Butyl)₃SnH. a) 38 mg (0,17 mmol) **1** wurden zusammen mit 75 mg (0,43 mmol) (Butyl)₃SnH in 3,8 ml Benzol in der Versuchsordnung I bis zu völligem Umsatz

von **1** bestrahlt. Die Lösung wurde über Kieselgel in Pentan filtriert, eingedampft und der Rückstand über Kieselgel in Äther filtriert. Eindampfen ergab 30,2 mg (85%) Dienon **7**.

b) Parallel zu a) wurde die Lösung von 32 mg **1** und 78 mg (Butyl)₃SnH in 3 ml Benzol im Dunkeln gerührt; die Reaktand-Lösung lag unverändert vor.

2.3.8. In Benzol in Gegenwart von (Butyl)₃SnD. 207 mg (0,94 mmol) **1** wurden zusammen mit 840 mg (4,75 mmol) (Butyl)₃SnD in 20 ml Benzol in der Versuchsanordnung I bis zu völligem Umsatz von **1** bestrahlt. Aufarbeiten wie unter 2.3.7 ergab 162 mg (85%) Dienon **13**. Der aus dem MS. und dem ¹H-NMR.-Spektrum ermittelte Deuteriumgehalt von **13** betrug ca. 50%.

2.4. Photolysen von **7**. 2.4.1. Mit Licht von $\lambda = 254$ nm in Acetonitril (Lampe A; Quarz). 61 mg (0,28 mmol) **7** wurden in 6 ml Acetonitril (Versuchsanordnung I) 32 Std. bestrahlt. Nach dem Eindampfen wurde unverändertes **7** zurückgewonnen (IR., ¹H-NMR.; die mit dem Rohprodukt der Photolyse durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab ein Mol.-Gew. von 213,9).

2.4.2. Mit Licht von $\lambda \geq 347$ nm in Acetonitril (Lampe B; Filter A). 0,1268 mg ($5 \cdot 10^{-4}$ mmol) **7** wurden in 10 ml Acetonitril 16 Std. in der Versuchsanordnung I bestrahlt, wobei dem UV.-Spektrum zufolge die Lösung unverändert vorlag.

3. Versuche zum Strukturbeleg von **10-12**. - 3.1. Hydrolyse des Enolacetates **12** und oxydative Umwandlung von **8** zu **10**. 91 mg (0,35 mmol) **12** wurden in 15 ml Äther gelöst, mit 25 ml ges. methanolischer NaHCO₃-Lösung versetzt und 1,5 Std. bei RT. gerührt. Es wurde festes NaCl zugefügt, mit Äther extrahiert und eingedampft. Das Rohprodukt, laut IR.-Analyse Diketon **8**, wurde in 2 ml Äther gelöst und 5 Tage unter Sauerstoff gerührt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand über Kieselgel in Pentan/Äther 1:1 chromatographiert, wobei 32 mg (56%) Diketon **10** erhalten wurden.

3.2. Reduktion von **10** zu **17**. 28 mg (0,17 mmol) **10** wurden in 2 ml Eisessig aufgenommen, die Lösung mit ca. 100 mg Zinkpulver versetzt und das Gemisch 2 Std. bei RT. gerührt, wobei nach 15, 30 bzw. 45 Min. nochmals je die gleiche Menge Zinkpulver zugegeben wurde. Das Gemisch wurde mit Äther verdünnt und über neutrales Al₂O₃ filtriert. Bei der Aufarbeitung fielen 25 mg (90%) reines 6-Methylbicyclo[4.3.0]nonan-3,9-dion (**17**) vom Smp. 78-80° (Hexan/Äther) an. - IR. (CHCl₃): 3030w, 3000w s, 2958s, 2930m, 2862m, 1742s, 1712s, 1460m, 1410m, 1382m, 1330m, 1288w, 1270w, 1158m, 1130w, 1090m, 1050w, 1000w, 982w, 950w, 905w, 895w. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,42 (s, H₃C-C(6)); 1,64-2,18 (m, 2 H-C(5), 2 H-C(7)); 2,18-2,96 (m, H-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(4), 2 H-C(8)). - MS.: 166 (M⁺, C₁₀H₁₄O₂, 100), 137 (11), 110 (32), 109 (27), 97 (52), 96 (14), 95 (25), 83 (18), 82 (18), 81 (25), 79 (16), 70 (61), 69 (20), 68 (57), 67 (52), 55 (57), 53 (30), 41 (43).

3.3. Methanolyse von **11**. 119 mg (0,45 mmol) **11** wurden in 25 ml ges. methanolischer NaHCO₃-Lösung 1,5 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Aufarbeiten wurde das Rohprodukt an Kieselgel in Äther/Pentan 2:1 chromatographiert, wobei 52 mg (53%) 6-Methyl-9-(2'-methylpropionyl)bicyclo[4.3.0]non-9-en-3-on (**16**) vom Smp. 72-76° (Hexan) erhalten wurden. Positive Enolreaktion mit FeCl₃. - UV. (0,119 mg in 25 ml C₂H₅OH): 327 (26806), 402 (2319); UV. nach Zugabe von 20 Tropfen 1N KOH: 404 (ca. 62600). - IR. (CDCl₃): 3570w, 3220m br., 2990m s, 2960s, 2935s, 2910m s, 2870m, 1720s, 1665s, 1655m s, 1648m s, 1610s, 1550m, 1468m, 1460m s, 1455m, 1410w, 1380m, 1360m, 1345m, 1320s, 1280m, 1240m, 1190m, 1160w, 1150w, 1122m, 1110w, 1035w, 1010w, 992w, 960w, 915w, 845w. - ¹H-NMR.: **16** lag zu ca. 15% in der Enolform vor. Die Ketonform zeigte folgende Signale: 1,12 (d, 3 H-C(3'), H₃C-C(2'')); 1,30 (s, H₃C-C(6)); 1,58-2,16 und 2,16-2,66 sowie 2,66-3,10 (3 m, 2 H-C(5), 2 H-C(7), 2 H-C(4), 2 H-C(8), H-C(2')); 3,41 (AB-System, $\nu_A = 3,22$, $\nu_B = 3,60$, $J = 18$, 2 H-C(2)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₄H₂₀O₂, 100), 205 (60), 192 (40), 191 (19), 179 (17), 178 (61), 177 (30), 164 (40), 163 (38), 150 (74), 149 (42), 135 (30), 107 (45), 91 (45), 79 (32), 77 (34), 55 (49), 43 (36), 41 (49).

C₁₄H₂₀O₂ (220,30) Ber. C 76,32 H 9,15% Gef. C 76,13 H 9,29%

3.4. Hydrierung von **12**. 290 mg (1,1 mmol) **12** wurden in 20 ml Äthanol mit 291 mg 5proz. Pd/C versetzt und 30 Min. bei RT. unter H₂ gerührt, wobei **12** völlig umgesetzt wurde. Das Reaktionsgut wurde über bas. Al₂O₃ (Woelm, Akt. III) abfiltriert, eingedampft und das Rohprodukt (128 mg, 56%) gas-chromatographisch aufgetrennt; GC.-Analyse: 22% **14** sowie 34% **15**. 1-Methyl-7-(2'-methylpropionyl)bicyclo[4.3.0]nonan (= Isopropyl-(1-methylbicyclo[4.3.0]non-7-yl)keton; **14**), Sdp. 100°/0,05 Torr. - UV. (6 mg in 5 ml Pentan): 285 (49). - IR.: 2970s, 2940s, 2910s s, 2880s, 2870s, 1715s, 1470s, 1465m s, 1450m, 1388m, 1380m, 1370w, 1365w s, 1352w, 1240w, 1180w, 1170w, 1128w, 1108w, 1092w, 1068m, 1050w, 1032w, 982w, 965w, 950w, 930w, 915w, 900w. - ¹H-NMR.: 1,00 und 1,02 (2 d, $J = 7$, 3 H-C(3'), H₃C-C(2'), überlagert durch s von H₃C-C(1)); 1,02 (s, H₃C-C(1)); 1,16-2,14 (m,

2 H-C(2), 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), H-C(6), 2 H-C(8), 2 H-C(9)); 2,40-2,72 (*sept.*-artiges *m*, H-C(2')); 2,94-3,24 (*m*, H-C(7)). - MS.: 208 (M^+ , $C_{14}H_{24}O$, 14), 165 (59), 136 (10), 137 (96), 95 (65), 81 (100), 79 (13), 69 (12), 67 (25), 55 (23), 43 (35), 41 (33).

$C_{14}H_{24}O$ (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,48 H 11,81%

1-Methyl-7-(2'-methylpropyl)bicyclo[4.3.0]non-6-en (**15**), GC.-isoliert. - IR.: 2960s, 2940s, 2930s, 2920s *s*, 2878s, 2865s, 2850s, 1462s, 1448m, 1435w, 1388m, 1378w, 1370m, 1345w, 1322w, 1285w, 1260w, 1190w, 1170w, 1150m, 1128w, 1112w, 1100w, 1078w, 992w *s*, 988w, 972w, 958w, 945w, 922w, 895w, 845w. - 1H -NMR.: 0,80 und 0,86 (2 *d*, $J=6$, 3 H-C(3'), $H_3C-C(2')$); 0,98 (*s*, $H_3C-C(1)$); 1,02-2,44 (*m*, 2 H-C(1'), 2 H-C(2), H-C(2'), 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(8), 2 H-C(9)). - MS.: 192 (M^+ , $C_{14}H_{24}$, 25), 178 (13), 177 (92), 136 (11), 135 (100), 121 (27), 107 (11), 95 (13), 93 (16), 91 (12), 81 (14), 79 (14), 67 (10), 41 (10).

$C_{14}H_{24}$ (192,33) Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,49 H 12,51%

3.5. *Hydrierung* von **11** 197 mg (0,75 mmol) **11** wurden in 15 ml Äthanol mit 181 mg 5proz. Pd/C versetzt und 1,5 Std. unter H_2 bei RT. gerührt. Das Reaktionsgut wurde über bas. Al_2O_3 (*Woelm*, Akt. III) abfiltriert und eingedampft. Das Rohprodukt (68 mg; 44%) stellte einheitliches *6-Methyl-9-(2'-methylpropyl)bicyclo[4.3.0]nonan-3-on* (**18**) dar, Sdp. 100°/0,05 Torr. - UV. (6,7 mg in 5 ml Pentan): 299 (22). - IR.: 2990s *s*, 2962s, 2940s, 2925s, 2915s *s*, 2880s, 2870s, 2860s, 1715s, 1468m *s*, 1455m, 1448m, 1430w, 1388s, 1370m, 1358w, 1350w, 1342w, 1300m, 1270w, 1255w, 1232w, 1220w, 1192w *s*, 1182m, 1168m, 1155m, 1128w, 1112w, 1088w, 1070m, 1052w *s*, 1015w, 1002w, 992w, 975w, 958w, 948w, 930w, 918w, 902w, 885w, 878w, 858w, 840w, 832w. - 1H -NMR.: 0,92 und 1,04 (2 *d*, $J=7$, 3 H-C(3'), $H_3C-C(2')$); 1,02 (*s*, $H_3C-C(6)$); 1,14-2,60 (*m*, 2 H-C(2), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(7), 2 H-C(8), 2 H-C(1'), H-C(1), H-C(9), H-C(2')). - MS.: 208 (M^+ , $C_{14}H_{24}O$, 50), 193 (26), 166 (57), 165 (17), 151 (17), 148 (11), 137 (11), 123 (11), 112 (30), 111 (100), 110 (15), 109 (37), 108 (41), 98 (20), 97 (46), 96 (63), 95 (48), 93 (17), 91 (13), 83 (63), 81 (41), 79 (20), 77 (11), 71 (11), 69 (28), 68 (11), 67 (46), 55 (48), 53 (20), 43 (22), 41 (50).

$C_{14}H_{24}O$ (208,33) Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,69 H 11,64%

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der ETHZ (Leitung: *W. Manser*) ausgeführt. Die Aufnahme der NMR.-Spektren verdanken wir *Frl. B. Brandenburg* und Herrn *K. Hiltbrunner* (Leitung des NMR.-Service: Prof. *J.F.M. Oth*). Die Massenspektren wurden unter der Leitung von Prof. Dr. *J. Seibl* aufgenommen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 94. Mitt.: *B. Frei, H. Eichenberger, B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 60, 2968 (1977).
- [2] a) *H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 1253 (1976); b) *B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 727 (1976); *A. P. Alder & H. R. Wolf*, *Helv.* 58, 1048 (1975); *J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger*, *Helv.* 57, 2704 (1974); *B. R. von Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 56, 1948 (1973); *D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 55, 852 (1972).
- [3] *J. A. Saboz*, Diss. ETH-Z Nr.3919, Zürich 1966; *J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 51, 1362 (1968).
- [4] *J. A. Marshall, W. J. Fanta & H. Roebke*, *J. org. Chemistry* 31, 1016 (1966).
- [5] *H. E. Zimmermann, R. G. Lewis, J. J. McCullough, A. Padwa, S. W. Staley & M. Semmelhack*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1965 (1966); *D. J. Schuster & R. H. Brown*, *Chem. Commun.* 1976, 28.
- [6] *H. P. Throndsen, G. Cainelli, D. Arigoni & O. Jeger*, *Helv.* 45, 2342 (1962); *B. Nann, D. Gravel, R. Schorta, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* 46, 2473 (1963); *M. B. Rubin, G. E. Hips & D. Glover*, *J. org. Chemistry* 29, 68 (1964); *M. B. Rubin, D. Glover & R. G. Parker*, *Tetrahedron Letters* 1964, 1075.
- [7] *H. Eichenberger, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 60, 743 (1977).
- [8] *S. B. Polovsky & R. W. Franck*, *J. org. Chemistry* 39, 3010 (1974).
- [9] *M. P. Zink, H. R. Wolf, E. P. Müller, W. B. Schweizer & O. Jeger*, *Helv.* 59, 32 (1976).
- [10] *J. A. Marshall & H. Roebke*, *J. org. Chemistry* 33, 840 (1968).
- [11] *R. A. Moss & D. J. Smudin*, *J. org. Chemistry* 41, 611 (1976).
- [12] *D. W. Theobald*, *Tetrahedron* 22, 2869 (1966).
- [13] *F. J. McQuillin*, *J. chem. Soc.* 1955, 528.
- [14] *J. C. Fairlie, G. L. Hodgson & T. Money*, *Chem. Commun.* 1969, 1196.