

253. Photochemische Reaktionen

97. Mitteilung [1]

Zur Photochemie konjugierter Epoxy-diene II¹⁾. Versuche mit (*E*)- β -Jonyliden-epoxyden

von Alex Peter Alder, Hans Richard Wolf und Oskar Jeger

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

Herrn Prof. E. Lederer zum 70. Geburtstag gewidmet

(14. VII. 78)

Photolysis of Conjugated Epoxy-dienes

Summary

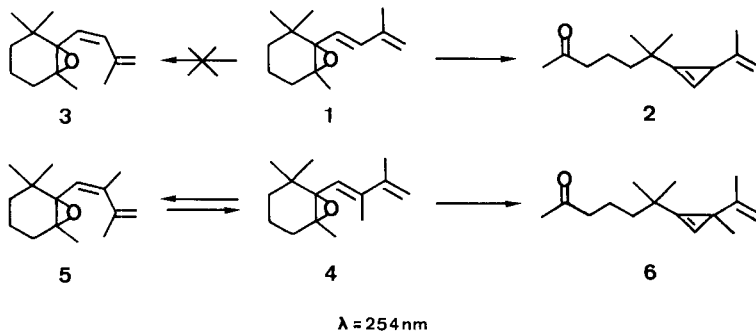
Direct and sensitized excitation of the (*E*)- β -ionylidene-epoxides **1** and **4** leads to different types of isomerizations. Thus photocycloelimination to the cyclopropene-ketones **2** and **6** is only achieved by ¹(π, π^*)-excitation ($\lambda = 254$ nm), whereas ³(π, π^*)-excitation ($\lambda > 280$ nm, acetone) gives selective C(1'), O-cleavage of the oxirane (**1** \rightarrow **7** - **10** and **4** \rightarrow **11** - **13**). In contrast to **1** the twofold methyl-substituted epoxy-diene **4** shows mainly (*E/Z*)-isomerization (**4** \rightarrow **5**) on both ¹(π, π^*)- and ³(π, π^*)-excitation while the isomerizations **4** \rightarrow **6** and **4** \rightarrow **11** - **13** are minor processes, only.

1. Einleitung. - In unserer ersten Mitteilung [2] zur Photochemie konjugierter Epoxydiene wurde gezeigt, dass die (*E*)- β -Jonyliden-epoxide **1** und **4** (s. *Schema 1*) bei der Anregung mit UV.-Licht ($\lambda = 254$ nm) verschiedenartig reagieren. Isomerisiert sich **1** mit hoher Selektivität und in guter Ausbeute unter Cycloeliminierung zum Vinylcyclopropan **2**, so erfährt **4** (*E/Z*)-Isomerisierung zu **5**. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Abklärung der Multiplizität der angeregten Zustände, aus denen diese Photoreaktionen erfolgen. Hierzu wurden die Isomerisierungen **1** \rightarrow **2** und **4** \rightarrow **5** näher untersucht und das Verhalten der Epoxy-diene **1** und **4** unter den Bedingungen der Triplett-Sensibilisierung studiert.

2. Bestrahlungsversuche. - 2.1. *Anregung mit Licht von $\lambda = 254$ nm.* Die Photolyse *ca.* 0,05 molarer Lösungen von **1** in Pentan, Cyclopentan, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, 2-Propanol und Acetonitril ergab jeweils zu *ca.* 90% (¹H-NMR.-Analyse) als einziges Produkt das isomere Vinylcyclopropan **2**; eine (*E/Z*)-Isomerisierung **1** \rightarrow **3**

¹⁾ Teil I, [2].

Schema 1

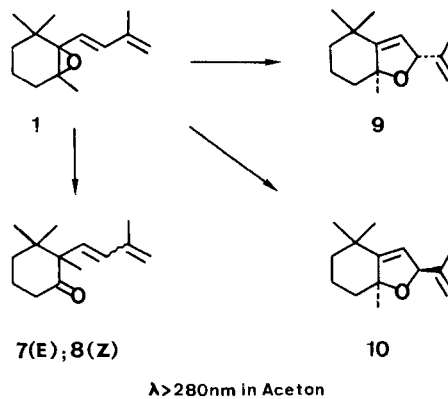


konnte bei keinem der Versuche nachgewiesen werden (s. *Schema 1*). Mit steigender Polarität des Lösungsmittels wurde bei gleicher Bestrahlungsdauer eine Zunahme des Reaktandumsatzes beobachtet (z. B. Verdopplung des Umsatzes beim Übergang Pentan zu Acetonitril; s. *Tab. 1*, exper. Teil).

In der vorangegangenen Arbeit [2] wurde das zu **1** methylhomologe Epoxy-dien **4** in ca. 0,05 molarer Lösung in Pentan bis zu einem Umsatz von 60% bestrahlt und als einziges Photoprodukt das (*Z*)-Isomer **5** (90%) nachgewiesen. In einem weiteren Versuch wurde nun die Photolyse bis zu ca. 80proz. Umsatz von **4** geführt: es bildete sich ein Gemisch der (*E/Z*)-Isomeren **4** und **5** im stationären Verhältnis von 1:1,5 (GC.-Analyse), wobei die Konzentration der Isomeren bei fortgesetzter Bestrahlung langsam abnahm. Aus dem Photolyserohprodukt konnte neben **5** (35%) nun erstmals **6**²⁾ (15%) isoliert werden (s. *Schema 1*).

Bei der Nachbestrahlung einer ca. 0,2 molaren Lösung von **5** in CD_3CN wurde zunächst (*Z/E*)-Isomerisierung zu **4** beobachtet ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle). Nach Erreichen eines (1:2)-Verhältnisses der Isomeren **4** und **5** setzte die Bildung von **6** ein (s. exper. Teil).

Schema 2



²⁾ Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle der Photolyse von **4** in CD_3CN wurde bei einem Reaktandumsatz von 60% als Produktverteilung bestimmt: 50% **5** und 6% **6**.

2.2. *Triplettsensibilisierung in Aceton mit Licht von $\lambda > 280$ nm* (s. Schema 2). Die Photolyse einer *ca.* 0,05 molaren Lösung von **1** in Aceton ergab die bisher nicht beobachteten Photoisomeren: (*E*)-Dienon **7** (24%), (*Z*)-Dienon **8** (28%), Dihydrofuran **9** (23%) und Dihydrofuran **10** (7%) (bez. 70% Reaktandumsatz).

Die Verbindungen **7**, **8**, **9** und **10** wurden jeweils in *ca.* 0,2 molaren Lösungen in Aceton- d_6 unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle nachbestrahlt. Die Dienone **7** und **8** bildeten ein (*E/Z*)-Isomerengemisch im photostationären Verhältnis von 1:4 aus. Unter den gleichen Bestrahlungsbedingungen wurden die Dihydrofurane **9** und **10** unverändert zurückerhalten.

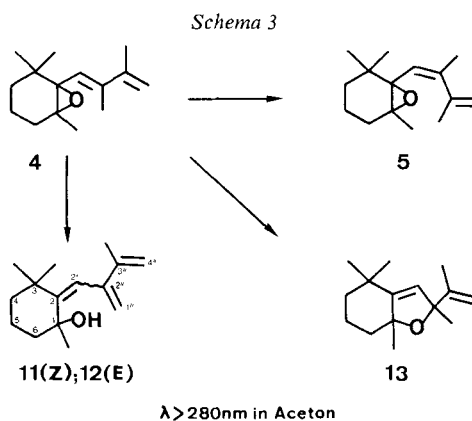
Aus der Bestrahlung einer *ca.* 0,05 molaren Lösung von **4** in Aceton (Umsatz: 90%) erhielt man neben dem (*Z*)-Epoxy-dien **5** (45%) das (*Z*)-Trienol **11** (19%), das (*E*)-Trienol **12** (12%) und das Dihydrofuran **13** (13%).

Der Verlauf der Photolyse von **4** in Aceton- d_6 ist aus der *Figur* ersichtlich³). Bei einem Reaktandumsatz von *ca.* 85% durchläuft die (*E/Z*)-Isomerisierung ein Maximum (Produktanteil von **5**: 64%). Das (*Z*)-Trienol **11** tritt bereits bei einem Reaktandumsatz von *ca.* 20% auf, während die Bildung des (*E*)-Trienols **12** erst beim Vorliegen von *ca.* 5% **11** einsetzt.

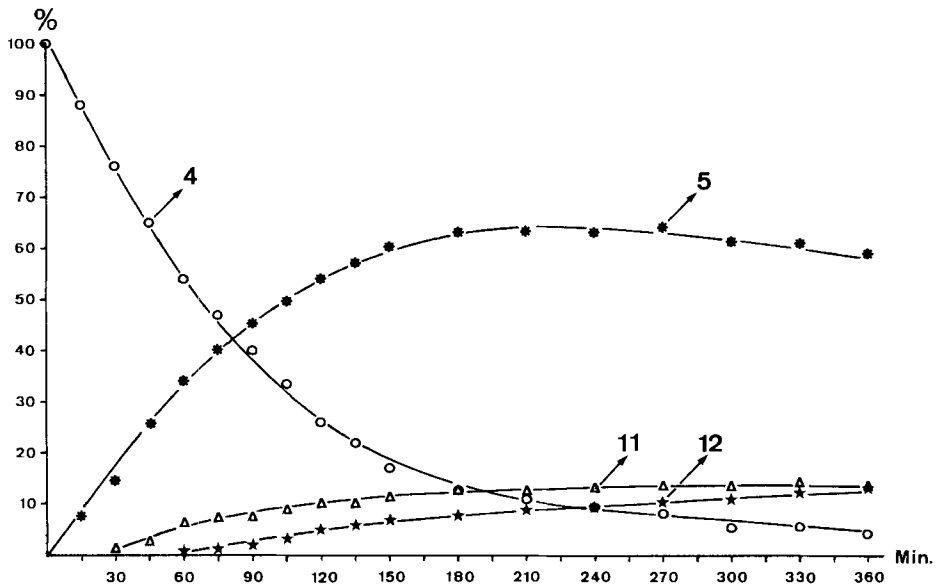
Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde das (*Z*)-Epoxy-dien **5** nachbestrahlt und bei 15proz. Reaktandumsatz die Bildung von **4** und **11** beobachtet. Während bei fortgesetzter Bestrahlung die Konzentration des Trienols **11** und des anschliessend auftretenden (*E*)-Isomeren **12** ständig zunahm, blieb der Produktanteil von **4** (*ca.* 5%) konstant (s. *Tab.* 7, exper. Teil).

Die Nachbestrahlung der (*E/Z*)-isomeren Trienole **11** und **12** führte jeweils zur Ausbildung eines photostationären (1:1)-Gemisches. Die Dihydrofuranverbindung **13** zeigte bei der Nachbestrahlung keinen Umsatz.

3. **Struktur der Produkte.** - Die Struktur von **6** wurde aus den Daten der Spektralanalyse ermittelt: Wie beim nicht methylierten Vinylcyclopropen **2** [2] findet man bei **6** eine IR.-Bande bei 1760 cm^{-1} (**2**: 1765 cm^{-1}), die für Cyclopropene mit mono-



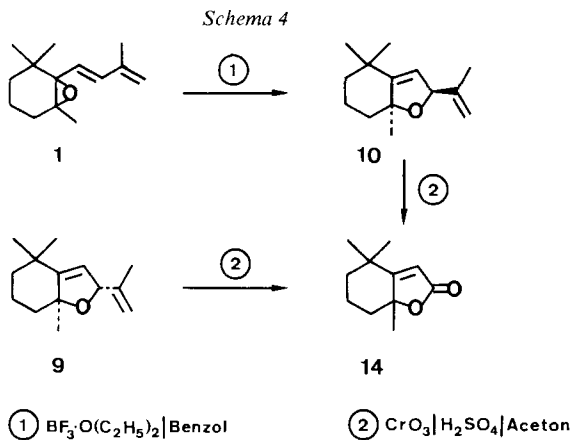
³) Bez. der Messdaten s. a. exper. Teil. Die Bildung von **13** wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht erfasst; bei Abbruch der Photolyse betrug der Anteil von **13** am Gemisch laut GC.-Analyse *ca.* 5%.



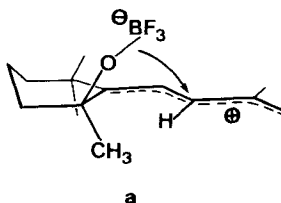
Figur. Verlauf der Photolyse von (E)- β -Jonyliden-epoxid **4** mit Licht von $\lambda > 280$ nm in Aceton

substituierter Doppelbindung charakteristisch ist [3]: das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für das Cyclopropenwasserstoffatom ein s bei 6,74 ppm; **6** weist wie **2** im UV.-Spektrum nur Endabsorption auf, wodurch sich Lage der Doppelbindung und Substitution am Cyclopropenring eindeutig festlegen lassen.

Die Struktur der epimeren Dihydrofurane **9** und **10** geht aus den spektralanalytischen Daten hervor (s. exper. Teil) und stützt sich weiterhin auf den Befund, dass **9** und **10** bei der CrO_3 -Oxydation in quantitativer Ausbeute das Dihydroactinidiolid **14** [4] ergeben. Für die Konfigurationszuordnung von **9** und **10** ist die Beobachtung von Bedeutung, dass das Epoxy-dien **1** bei der Behandlung mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ *ausschliesslich* das Dihydrofuran **10** liefert (s. Schema 4). Offenbar legt diese Vinyl-



Schema 5



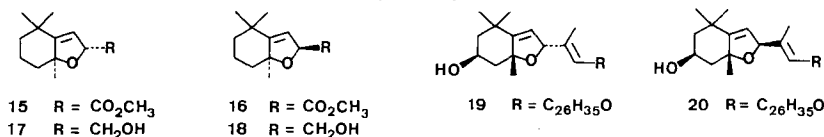
oxiran-Dihydrofuran-Umlagerung für **10** insofern die Konfiguration fest, als nach der Epoxidöffnung beim Dihydrofuran-Ringschluss in der Zwischenstufe **a** (s. *Schema 5*) der Angriff des Sauerstoffatoms an das Pentadienylkation aus sterischen Gründen nur unter Ausbildung der *trans*-Verbindung **10**⁴⁾ erfolgen kann.

Die Struktur der Dienone **7** und **8** ergibt sich eindeutig aus den Spektraldaten (s. exper. Teil): das (*E*)-Isomer **7** zeigt eine IR.-Doppelbandsbande bei 1605 cm^{-1} , im UV.-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 234 nm ($24\,600$) sowie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die *trans*-Olefinwasserstoffatome ein *AB*-System bei $5,99\text{ ppm}$ ($J=17\text{ Hz}$); hingegen erscheint bei der (*Z*)-Verbindung **8** die IR.-Bande bei 1625 cm^{-1} ; das UV.-Absorptionsmaximum ist kurzweilig nach 221 nm ($\epsilon=5900!$) verschoben, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die *cis*-Olefinwasserstoffatome als singulettartiges Signal bei $5,79\text{ ppm}$. **7** und **8** wurden durch katalytische Hydrierung an Pd/CaCO_3 in die Tetrahydroverbindung **21** übergeführt.

Bei den Trienolen **11** und **12** wurde die Strukturableitung anhand der analytischen Daten vorgenommen und auf chemischem Wege belegt: so ergab die KMnO_4 -Oxydation in Benzol unter Zusatz von Kronenäther [7] bei quantitativem Umsatz von **11** zu 50% das Lakton **14** und zu 11% die Geronsäure (**22**)⁶⁾ [8]; das (*E*)-Isomer **12** konnte unter den gleichen Bedingungen nur zu ca. 80% umgesetzt werden. Aus dem Reaktionsgemisch wurde nur **22** (30%) nach dessen Überführung in den Methylester⁶⁾ isoliert, während das Lakton **14** nicht nachgewiesen werden konnte (s. *Schema 7*).

⁴⁾ Diese Konfigurationszuordnung wird durch $^1\text{H-NMR}$ -Experimente mit Verschiebungsreagenzien an den Alkoholen **17** und **18** bestätigt, welche durch LiAlH_4 -Reduktion aus den epimeren Estern **15** und **16** erhalten wurden (zur Herstellung von **15** und **16**, vgl. [5]).

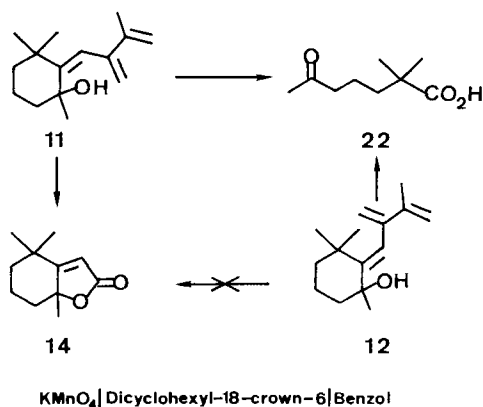
Schema 6



⁵⁾ Die Konfigurationszuordnung von **9** und **10** (bzw. **15** und **16**, sowie **17** und **18**⁴⁾) wird zusätzlich durch die eingehenden spektroskopischen Untersuchungen von *Eugster et al.* [6] an den epimeren Carotinoiden Flavoxanthin (**19**) und Chrysanthemaxanthin (**20**) gestützt. Wie dort, tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der *cis*-Verbindungen **9**, **15** und **17** das olefinische Dihydrofuranwasserstoffatom als *d* mit einer Kopplung von 2 Hz auf (z.B.: $5,22\text{ ppm}$ bei **9**), während bei den *trans*-Verbindungen **10**, **16** und **18** ein verbreitertes *s* (z.B.: $5,14\text{ ppm}$ bei **10**) erscheint.

⁶⁾ Das anfallende Rohprodukt wurde mit Diazomethan umgesetzt und als Methylester **23** [9] isoliert.

Schema 7



4. Diskussion. – Ein theoretisch aufschlussreicher und experimentell interessanter Befund dieser Arbeit ist die Beobachtung, dass die konjugierten Epoxy-diene **1** und **4** bei der $^1(\pi, \pi^*)$ -Anregung andere Reaktionen als bei der $^3(\pi, \pi^*)$ -Anregung eingehen. Während durch Bestrahlung mit Licht von $\lambda = 254 \text{ nm}$ die Cycloeliminationen $1 \rightarrow 2$ bzw. $4 \rightarrow 6$ ausgelöst werden, erfolgt durch Acetonsensibilisierung selektiv die Spaltung der C(1'), O-Epoxidbindung ($1 \rightarrow e$ bzw. $4 \rightarrow f$, s. *Schemata 10* und *11*). Zeigt das Epoxy-dien **1** ausschliesslich diese beiden Reaktionsmodi, so erfährt das in der Seitenkette zweifach methylsubstituierte Epoxy-dien **4** unter $^1(\pi, \pi^*)$ - wie auch unter $^3(\pi, \pi^*)$ -Anregung zusätzlich ausgeprägte (*E/Z*)-Isomerisierung des Diensystems.

Die Beobachtung, dass bei der Triplettensensibilisierung der Epoxy-diene **1** und **4** zwar Spaltprodukte der C(1'), O-Bindung (**7-13**), aber keine Cycloeliminationsprodukte auftreten, erlaubt eine Aussage zur Multiplizität des angeregten Zustandes, aus dem die Produkte **2** bzw. **6** entstehen. Vermutlich tritt in einem Primärschritt aus dem angeregten Singulettzustand⁷⁾ des Epoxy-dien-Chromophors disrotatorische Öffnung der C,C-Oxiranbindung zum Carbonyl-ylid **b** auf (s. *Schema 8*).

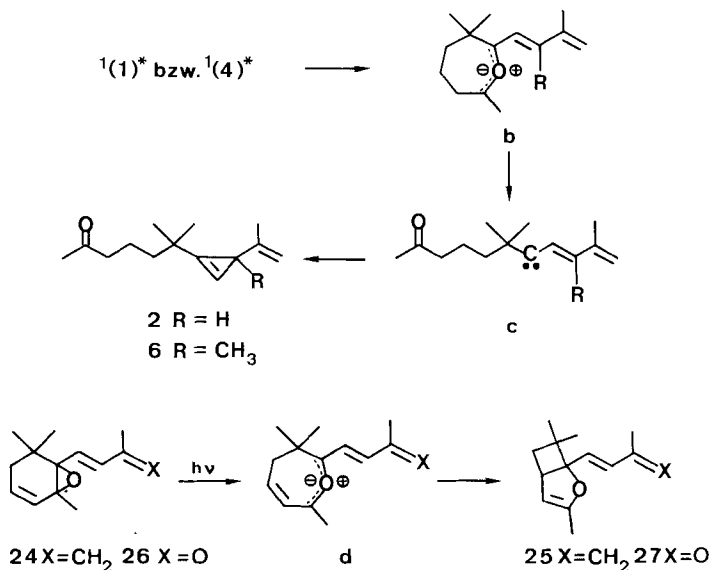
Aus **b** kann unter den Bestrahlungsbedingungen durch α -Eliminierung des Carbonylfragmentes eine carbenoide Zwischenstufe **c**⁸⁾ ausgebildet werden, welche unter Ringschluss zu **2** bzw. **6** reagiert.

Für das Auftreten eines dipolaren Zwischenproduktes vom Typus **b** spricht die Beobachtung, dass die Geschwindigkeit der Reaktion $1 \rightarrow 2$ mit steigender Polarität des verwendeten Lösungsmittels zunimmt. Ein weiterer Hinweis für eine inter-

⁷⁾ Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, dass bei konjugierten Dienen allgemein das Inter-system-Crossing zum Triplettzustand nicht effizient ist [10].

⁸⁾ *Griffin et al.* (s. Übersichtsartikel [11] und dort zitierte Literatur) beobachteten bei der Bestrahlung vicinaler Diaryloxirane erstmals Photofragmentierung zu Carbenen und Carbonylverbindungen. Die Carbene wurden ESR.-spektroskopisch nachgewiesen, wie auch durch Addition von Methanol bzw. Alkenen abgefangen. Zudem gelang es den Autoren, die Existenz intermediär auftretender Carbonyl-ylide spektroskopisch zu belegen.

Schema 8



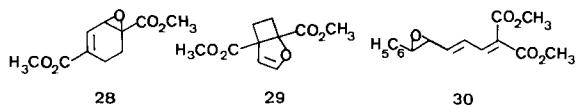
mediäre Carbonyl-ylidbildung gibt die Bestrahlung ($\lambda = 254 \text{ nm}$) der zu **1** analogen Dehydroverbindung **24** [5] (s. *Schema 8*). Hier wird u. a. der cyclische Enoläther **25** gebildet, der das intramolekulare Abfangprodukt eines Ylids **d** darstellen dürfte, welches in einem electrocyclischen Dunkelprozess disrotatorischen Ringschluss zu **25**⁹⁾¹⁰⁾ einget.

Die Cyclopropenbildung aus der Zwischenstufe **c** stellt einen für Vinylcarbene typischen Prozess dar [15] [16]. Der thermische Ringschluss¹¹⁾ der Spezies **c** zum Cyclopropen **2** tritt ebenso bei der Photolyse in Methanol wie auch in Tetramethyläthylen auf. Ein Lösungsmiteleinbau an das Carbenoid **c** konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

⁹⁾ Eine zu **24** → **25** analoge Isomerisierung wurde schon früher in unserem Laboratorium bei der n, π^* -Anregung des Dehydro- β -jonon-epoxids (**26**) nachgewiesen (**26** → **27**) [12].

¹⁰⁾ Ferner beobachteten *Eberbach & Carré* [13] bei der Photolyse des Vinyloxirans **28** die Bildung eines Dihydrofurans **29**. *Eberbach & Trostmann* [14] gelang es zudem, bei der Bestrahlung von **30** ein Carbonyl-ylid mit Dipolarophilen abzufangen (s. *Schema 9*).

Schema 9



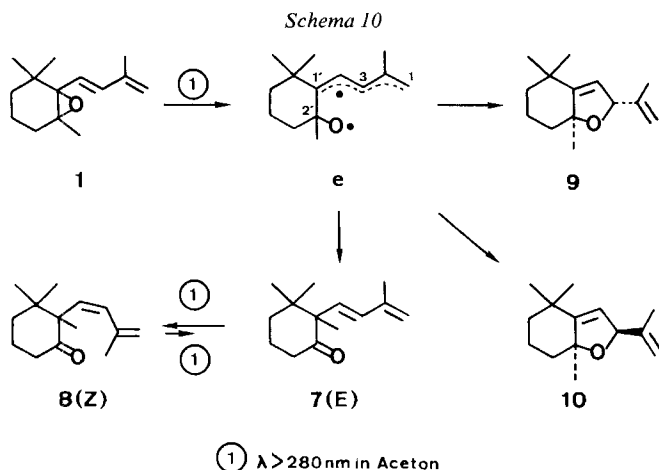
¹¹⁾ Die Vinylcarben-Cyclopropen-Ringschlussreaktion kann als thermisch erlaubte $[\pi 2_s + \sigma 2_a]$ -Cycloaddition aufgefasst werden. Hierbei wird angenommen, dass die meist aus Singulett-Vorläufern gebildeten Vinylcarbene aus dem Singulett-Zustand reagieren, bevor sie in den Triplett-Grundzustand übergehen [17].

Die bei **1** mit grosser Selektivität und in hoher chemischer Ausbeute (90%) verlaufende Cycloeliminiierung wird im Falle des Epoxy-diens **4** zur Nebenreaktion. Als Hauptprozess tritt hier aus dem singulett-angeregten Dien die (*E/Z*)-Isomerisierung zu **5**¹²⁾ auf. Die Isomerisierung **4**→**5** wird auch bei der Acetonsensibilisierung beobachtet, wobei jedoch unter diesen Bestrahlungsbedingungen die Rückreaktion **5**→**4** stark zurückgedrängt ist (s. *Fig.* und *Tab.* 5 und 7, exper. Teil). Schliesslich sei betont, dass das Epoxy-dien **1** auch unter den Bedingungen der Triplettensensibilisierung keine (*E/Z*)-Isomerisierung zeigt.

Wie schon erwähnt, führt die Acetonsensibilisierung der Epoxy-diene **1** und **4** zur Spaltung der C(1'),O-Oxiranbindung¹³⁾. So ergibt **1** C,O-Spaltprodukte, die sich aus einer diradikalischen Zwischenstufe **e** ableiten lassen (s. *Schema 10*). Durch C(3),O-Bindungsschluss in **e** gelangt man formal zu den Dihydrofuranen **9** und **10**. Das Epimerenverhältnis von *ca.* 3:1 zugunsten der *cis*-Verbindung **9** weist auf einen nur teilweise stereoselektiven Reaktionsverlauf hin. Hier führt im Gegensatz zur Lewis-Säure-katalysierten, hoch stereoselektiven Umlagerung **1**→**10** (s. *Schemata 4* und *6*) der C(3),O-Bindungsschluss an eine vermutlich verdrehte Olefinseitenkette bevorzugt zu **9**.

Als alternativer Stabilisierungsprozess tritt in **e** 1,2-Verschiebung der C(2')-Methylgruppe unter Bildung der Sechsringketone **7** und **8** im Verhältnis von *ca.* 1:1 auf. Bei deren Nachbestrahlung in Aceton jedoch wird ein photostationäres Gemisch von **7** und **8** im Verhältnis von *ca.* 1:4 erhalten. Dieser Befund lässt den Schluss zu, dass bei der Photolyse von **1** in Aceton zunächst nur das (*E*)-Isomere **7** auftritt, welches zu **8** weiterreagiert.

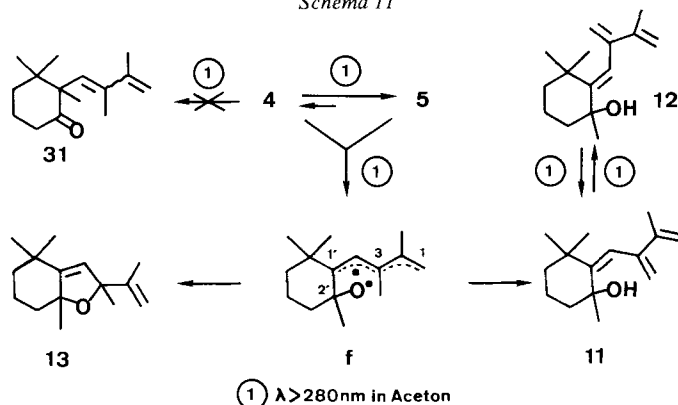
Im Falle der (*E/Z*)-isomeren Epoxy-diene **4** und **5** wird bei der Acetonsensibilisierung die Spaltung der C(1'),O-Bindung durch die Bildung der Trienole **11** und **12**, sowie des Dihydrofurans **13** belegt (s. *Schema 11*). Formal können diese Produkte



¹²⁾ Die Nachbestrahlung von **5** ($\lambda = 254 \text{ nm}$) ergab ausschliesslich Bildung von **4**.

¹³⁾ Eine analoge C,O-Spaltung beobachteten Paulson *et al.* [18] bei der acetonsensibilisierten Photoisomerisierung konjugierter Epoxy-ene zu β,γ -ungesättigten Ketonen.

Schema 11



aus der Zwischenstufe **f** hergeleitet werden. Wasserstoffübertragung aus der Methylgruppe an C(3) auf das Alkoxyradikal führt zum Trienol **11**, das unter den Bestrahlungsbedingungen zum (*E*)-Isomeren **12** weiterreagiert (s. *Fig.*). In untergeordnetem Masse tritt aus **f** Dihydrofuranbildung zum offenbar sterisch einheitlichen Isomeren **13** (^{13}C -NMR.-Analyse) auf. In diesem Zusammenhang von Interesse (vgl. 13) ist der Befund, dass bei der $^3(\pi, \pi^*)$ -Anregung von **4** bzw. **5** bisher keine isomeren Sechsringketone vom Typus **31** nachgewiesen werden konnten.

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

Experimenteller Teil

1. Allgemeine Bemerkungen. - Die Schmelzpunkte (Smp.) wurden auf einem Reichert-Mikroskop mit Kofler-Mikroheiztisch bestimmt und sind nicht korrigiert. - Flüssige Verbindungen wurden im Kugelrohr destilliert; als Siedepunkte (Sdp.) sind die Ofentemp. angegeben.

Die Säulenchromatographie (SC.) erfolgte in Stufensäulen an der 100fachen Menge Kieselgel 60 Merck (SiO_2), Korngrösse 0,063–0,200 mm, 70–230 mesh ASTM (durch Zugabe von 5% Wasser deaktiviert). Das Lsgm.-Gemisch ist jeweils im Text vermerkt.

Für die Gas-Chromatographie (GC.) wurden die Varian-Geräte A 90-P und 90-P3 (mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, filament current 150 mA) verwendet. Der He-Strom betrug 140–160 ml/min. Es kamen präparative Metallsäulen ($10' \times 3,8''$) mit folgenden Füllungen zum Einsatz: QF-1-Säule: Chromosorb W(60/80) AW-DMCS beschichtet mit 11% Fluoro-Silicone QF-1; SE-30-Säule: Chromosorb W(80/100) AW-DMCS, 5% Silicone Gum Rubber SE-30 (Methyl); OV-17-Säule: Chromosorb G(80/100) AW-DMCS, 5% Phenyl-Methyl-Silicone (50% Phenyl). Die Arbeitstemp. sind jeweils im Text angegeben.

Die UV.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 402) aufgenommen. Die λ_{max} -Werte sind in nm angegeben und die ϵ -Werte in Klammern beigefügt. Als Lsgm. wurde, falls nicht besonders vermerkt, Pentan verwendet. - Die IR.-Spektren wurden als ca. 5proz. Lösungen in CCl_4 mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer (Modell 297) aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben; die Signale sind wie folgt charakterisiert: *s*=stark, *m*=mittel, *w*=schwach, *S*=Schulter, *br.*=breit. - Die ^1H -NMR.-Spektren wurden in CCl_4 (Ausnahmen sind im Text erwähnt) mit einem Varian-HA-100- (100 MHz) Gerät gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) bez. Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard ($\delta=0$) angegeben. Abkürzungen: *s*=Singulett, *d*=Dublett, *t*=Triplet, *qa*=Quadruplett, *m*=Multiplet, *br.*=breit, *J*=Kopplungskonstante in Hz, $w_{1/2}$ =Signalbreite in Hz auf halber Signalthöhe. Die durch elektronische Integration bestimmte H-Anzahl stimmt mit den getroffenen Zuordnungen überein. Bei Alkoholen wurden die Hydroxylwasserstoffatome durch Austausch mit D_2O identifiziert. - Die ^{13}C -NMR.-Spektren

wurden mit einem *Varian-XL-100*-(25 MHz)-Gerät in CDCl_3 aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezüglich TMS als internem Standard ($\delta=0$) angegeben. - Die *Massenspektren* (MS.) wurden auf einem Spektrographen *Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6M* aufgenommen. Den einzelnen Massenpiks (m/e) ist in Klammern die Intensität in % (bezogen auf den als 100% angenommenen Basispik) beigelegt. In der Regel sind keine Pike aufgeführt, deren Intensität geringer als 10% ist.

Bei den *Bestrahlungen* kamen als Lichtquellen zur Anwendung: Hg-Niederdruckbrenner TNM 15/32 (*Lampe A*) der *Quarzlampen GmbH*, Hanau, oder 125 W Hg-Mitteldruckbrenner HPK (*Lampe B*) von *Philips*. Es wurde unter den folgenden Bestrahlungsanordnungen gearbeitet: *Versuchsanordnung I*: die Lampe wurde in einem wassergekühlten Lampenschacht zentral in die Photolyselösung getaucht, die intern mit Hilfe eines Magnetkerns gerührt wurde. *Versuchsanordnung II*: die Probelösungen wurden in Quarzreagenzgläsern auf einem Drehteller in äquidistanter Anordnung zur zentralen Lichtquelle bestrahlt unter internem Rühren mit Magnetkernen. *Versuchsanordnung III*: die Substratlösungen wurden in $^1\text{H-NMR}$ -Messröhrchen (Quarz, 100proz. UV.-Transmission oberhalb $\lambda=248$ nm) mit 2 Lampen A unter Luftkühlung (Gebläse) bestrahlt. *Versuchsanordnung IV*: die Proben wurden in $^1\text{H-NMR}$ -Messröhrchen (Pyrex, 100proz. UV.-Transmission oberhalb $\lambda=300$ nm) bestrahlt, welche direkt auf dem Kühlmantel der Lampe B aufgeklebt waren. Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Kontrolle der Bestrahlungen kam ein *Varian-T-60-NMR*-Spektrometer (60 MHz) zur Anwendung. Der Verlauf der präparativen Photolysen wurde gas-chromatographisch und dünn-schicht-chromatographisch verfolgt. Die *Produktausbeuten* sind in % bez. umgesetztem Reaktand angegeben.

2. (E)-2-Methyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxy-cyclohex-1'-yl)buta-1,3-dien (1) [2]. - 2.1. *Photolysen von 1*. 2.1.1. *Bestrahlungen mit Licht von $\lambda=254$ nm*. Jeweils 5 ml 1proz. Lösungen von **1** (s. *Tab. 1*) wurden 11 Std. in der Versuchsanordnung II (*Lampe A*) bestrahlt. In den eingengten Photolysegemischen konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nur die Bildung der Cyclopropenverbindung **2** festgestellt werden. Durch Integration der Signale der olefinischen Wasserstoffatome wurden die Reaktand/Produkt-Verhältnisse bestimmt (s. *Tab. 1*).

Tabelle 1. *Reaktand/Produkt-Verhältnisse bei der Bestrahlung von 1 mit Licht von $\lambda=254$ nm*

Lösungsmittel	c [mol/l]	Reaktand/Produkt-Verhältnis	ϵ^a) [19]
Pentan	0,058	1:1,0	1,84 (a)
Cyclopentan	0,068	1:0,9	1,97 (a)
Diäthyläther	0,056	1:1,2	4,34 (a)
Tetrahydrofuran	0,053	1:1,7	7,58 (b)
2-Propanol	0,053	1:1,6	18,3 (b)
Acetonitril	0,051	1:2,1	37,5 (a)

^a) Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (a) bei 20°, (b) bei 25°.

Die Bestrahlung von jeweils 5 ml *ca.* 1proz. Lösungen von **1** (Umsatz *ca.* 80%) in Tetramethyläthylen und Methanol (unter Zusatz von wasserfreiem Na_2CO_3) ergab neben einem komplexen Gemisch unbekannter Produkte als Hauptprodukt zu *ca.* 70% das Vinylcyclopropen **2** ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse).

2.1.2. *Bestrahlung in Aceton mit Licht von $\lambda>280$ nm*. Eine Lösung von 2,20 g (10,7 mmol) **1** in 200 ml Aceton wurde in der Versuchsanordnung I (Pyrex, Lampe B) bestrahlt (Umsatz *ca.* 70%). Die SC. des eingengten Photolysegemisches an SiO_2 in Hexan/Cyclohexan/Aceton 40:5:2 ergab Mischfraktionen, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch und gas-chromatographisch (OV-17, 180°) analysiert wurden (s. *Tab. 2*). Die Photoprodukte wurden gas-chromatographisch (SE-30, 160°) isoliert.

Tabelle 2. *Produktverteilung der Photolyse von 1 in Aceton ($\lambda>280$ nm)*

	1	9	10	7	8
Produktanteile (%)	27	16	5	17	20
Produktausbeuten ^a) (%)		23	7	24	28

^a) Isolierte Ausbeuten bez. 70% umgesetztem **1**.

8 α -Isopropenyl-2,2,6 α -trimethyl-7-oxa-bicyclo[4.3.0]non-9-en (9). GC. isoliert. - UV. (1,6 mg in 20 ml): Endabsorption bis 230. - IR.: 3075w, 2995mS, 2965s, 2935s, 2870m, 2855m, 2845m, 1655m, 1455m, 1445mS, 1435wS, 1385m, 1370s, 1335w, 1325w, 1315w, 1290w, 1275w, 1245w, 1220w, 1200w, 1175m, 1160w, 1130s, 1085m, 1070s, 1050w, 1040w, 1020m, 1010w, 995m, 975w, 935w, 905s, 880m, 870w, 850m, 665w. - ¹H-NMR.: 1,11 und 1,18 (2 s, 2 H₃C-C(2)); 1,38 (s, H₃C-C(6)); 1,71 (m, w_{1/2}=3, H₃C der Isopropenylgruppe); 1,1-2,0 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 4,69 (m, 1 Methylidenwasserstoffatom); 4,89 (singulettartiges m, w_{1/2}=3,5, das zweite Methylidenwasserstoffatom und H-C(8)); 5,22 (d, J=2, H-C(9)). - ¹³C-NMR.: 18,4 (qa, CH₃ der Isopropenylgruppe), 25,6, 27,6 (2 qa, 2 CH₃-C(2)); 30,6 (qa, CH₃-C(6)); 20,7 (t, C(4)); 41,4, 42,0 (2 t, C(3), C(5)); 110,4 (t, terminales C-Atom der Methylidengruppe); 86,4 (d, C(8)); 117,8 (d, C(9)); 34,8 (s, C(2)); 87,7 (s, C(6)); 146,1 (s, zentrales C-Atom der Isopropenylgruppe), 153,1 (s, C(1)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 40), 191 (100), 173 (38), 165 (45), 163 (39), 149 (23), 147 (11).

9 zeigt Autooxydation zu 14.

8 β -Isopropenyl-2,2,6 α -trimethyl-7-oxa-bicyclo[4.3.0]non-9-en (10). GC. isoliert. - UV. (0,19 mg in 10 ml): Endabsorption bis 230. - IR.: 3075w, 2990mS, 2965s, 2935s, 2890mS, 2870m, 2845m, 1655m, 1455m, 1430mS, 1385m, 1370s, 1305w, 1290w, 1275w, 1240w, 1220w, 1205w, 1190w, 1170m, 1130s, 1085m, 1070s, 1050w, 1035m, 1020m, 1010mS, 995m, 970w, 950w, 940w, 905s, 885m, 870w, 850w, 665w. - ¹H-NMR.: 1,10 und 1,16 (2 s, 2 H₃C-C(2)); 1,36 (s, H₃C-C(6)); 1,65 (m, w_{1/2}=3, H₃C der Isopropenylgruppe); 1,1-2,0 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4), 2 H-C(5)); 4,73 und 4,89 (2 m, Methylidenwasserstoffatome); 5,0 und 5,14 (2 m, w_{1/2}=3, H-C(8), H-C(9)). - ¹³C-NMR.: 17,5 (qa, CH₃ der Isopropenylgruppe), 26,0 (2 qa, 2 CH₃-C(2)); 30,7 (qa, CH₃-C(6)); 20,4 (t, C(4)); 41,3 und 41,4 (2 t, C(3), C(5)); 111,9 (t, terminales C-Atom der Methylidengruppe); 86,1 (d, C(8)); 119,0 (d, C(9)); 34,5 (s, C(2)); 87,6 (s, C(6)); 145,8 (s, zentrales C-Atom der Isopropenylgruppe), 154,3 (s, C(1)). - MS.: Zerfallsmuster identisch mit demjenigen von 9.

2-[(E)-3'-Methylbutadienyl]-2,3,3-trimethyl-cyclohexanon (7). Sdp. 55-60°/0,02 Torr. - UV. (0,2279 mg in 20 ml): 234,5 (24600); 241 S (18700). (3,1 mg in 5 ml): 291,5 S (450), 299 (460), 307 S (390), 319 S (208). - IR.: 3085w, 3040w, 2970s, 2945s, 2915s, 2875m, 1710s, 1605w, 1465m, 1450m, 1435m, 1390m, 1370m, 1310w, 1270w, 1245w, 1235wS, 1200w, 1175w, 1075w, 1050w, 970m, 935w, 890m. - ¹H-NMR.: 0,88 und 0,96 (2 s, 2 H₃C-C(3)); 1,12 (s, H₃C-C(2)); 1,3-2,6 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(6)); 1,87 (m, w_{1/2}=3, H₃C-C(3')); 4,88 (m, w_{1/2}=3, 2 H-C(4')); 5,99 (AB-System, v_A=6,07, v_B=5,90, J=17, H-C(2') und H-C(1')). - ¹³C-NMR.: 16,3 (qa, CH₃-C(2)); 18,6 (qa, CH₃-C(3')); 24,1 und 25,0 (2 qa, 2 CH₃-C(3)); 22,1 (t, C(5)), 35,9 (t, C(4)); 37,9 (t, C(6)); 116,2 (t, C(4')); 131,5 und 133,8 (2 d, C(1') und C(2')); 40,6 (s, C(3)); 58,0 (s, C(2)); 141,7 (s, C(3')); 213,5 (s, C(1)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 77), 191 (59), 173 (4), 163 (10), 149 (10), 137 (30), 135 (23), 132 (9), 123 (100), 122 (28), 121 (26), 119 (18), 109 (33), 107 (53), 105 (20), 95 (74), 94 (43), 93 (46), 91 (32), 81 (15), 79 (32), 77 (25), 69 (27), 67 (20), 55 (30), 53 (13), 43 (26), 41 (51).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,35 H 10,93%

2-[(Z)-3'-Methylbutadienyl]-2,3,3-trimethyl-cyclohexanon (8). Sdp. 50-55°/0,01 Torr. - UV. (0,2969 mg in 10 ml): 221 (5900); (6,4 mg in 5 ml): 290 (130), 298 (135), 307 (115), 317 S (60). - IR.: 3085w, 3010wS, 2975s, 2945s, 2920s, 2875m, 1710s, 1625wbr., 1455m, 1435w, 1390w, 1370m, 1310w, 1275w, 1245w, 1095w, 1075w, 930w, 908m, 700w. - ¹H-NMR.: 0,80, 1,04 und 1,10 (3 s, 2 H₃C-C(3) und H₃C-C(2)); 1,1-2,8 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 1,75 (m, w_{1/2}=3,5, H₃C-C(3')); 4,58 (singulettartiges m, w_{1/2}=3,1 H-C(4')); 4,87 (m, das andere H-C(4')); 5,79 (s, H-C(1') und H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 16,3 (qa, CH₃-C(2)); 23,0 und 24,6 (3 qa, 2 qa überlagert bei 23,0, CH₃-C(3'), 2 CH₃-C(3)); 23,1 (t, C(5)); 36,1 (t, C(4)); 38,7 (t, C(6)); 115,9 (t, C(4')); 132,4 und 132,9 (2 d, C(2') und C(1')); 42,1 (s, C(3)); 57,5 (s, C(2)); 139,9 (s, C(3')); 213,6 (s, C(1)). - MS.: 206 (M⁺, C₁₄H₂₂O, 34), 191 (54), 173 (7), 163 (20), 149 (24), 137 (30), 135 (28), 132 (15), 124 (18), 123 (100), 122 (34), 121 (34), 119 (24), 109 (35), 108 (13), 107 (62), 105 (25), 96 (20), 95 (92), 94 (49), 93 (56), 91 (39), 81 (24), 79 (40), 77 (30), 69 (42), 67 (30), 55 (42), 53 (14), 43 (38), 51 (56).

C₁₄H₂₂O (206,32) Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,35 H 10,45%

2.2. Nachbestrahlungen in Aceton mit $\lambda > 280$ nm. 2.2.1. Bestrahlung von 7. Die Lösung von 19,5 mg (0,09 mmol) 7 in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in der Versuchsanordnung IV bestrahlt und der Photolyseverlauf ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgt. Es trat ausschliesslich (E/Z)-Isomerisierung (vgl. Tab. 3) ein.

Tabelle 3. Nachbestrahlung der Dienone **7** und **8** in Aceton mit Licht von $\lambda > 280$ nm

Produktanteile (%) ^{a)} 7 → 8	Bestrahlungsdauer (Min.)	Produktanteile (%) ^{a)} 8 → 7
100 -	0	100 -
77 23	15	85 15
60 40	30	80 20
40 60	60	81 19
29 71	90	80 20
24 76	150	80 20
23 77	240	81 19

^{a)} Bestimmt durch ¹H-NMR.-Integration der olefinischen Wasserstoffatome.

2.2.2. *Bestrahlung von 8*. Die Lösung von 21,5 mg (0,1 mmol) **8** in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde analog zu 2.2.1 bestrahlt. Die Ergebnisse sind in der *Tabelle 3* zusammengestellt.

2.2.3. *Bestrahlung von 9*. Bei der Bestrahlung von 22,3 mg (0,11 mmol) **9** in 0,4 ml Aceton-d₆ in der Versuchsanordnung IV lag **9** nach 4 Std. unverändert vor (¹H-NMR.-Analyse).

2.2.4. *Bestrahlung von 10*. Die Bestrahlung von 26,4 mg (1,28 mmol) **10** in 0,4 ml Aceton-d₆ ergab wie in 2.2.3 nach 4 Std. keinen Umsatz von **10** (¹H-NMR.-Analyse).

3. (*E*)-2,3-Dimethyl-4-(2',6',6'-trimethyl-1',2'-epoxy-cyclohex-1'-yl)-buta-1,3-dien (**4**) [2]. 3.1. *Photolyse von 4*. 3.1.1. *Bestrahlungen mit Licht von $\lambda = 254$ nm*. a) *In Pentan*. Eine Lösung von 0,96 g (4,36 mmol) **4** in 95 ml Pentan wurde 38 Std. in der Versuchsanordnung I (Quarz, Lampe A) bestrahlt (Reaktandumsatz 80%) und das eingeeengte Photolysegemisch an SiO₂ in Hexan/Äther/Cyclohexan 3:2:1 chromatographiert. Nach der Eluierung von 450 mg eines Gemisches von **4** (40%) und **5** (60%); GC.-Analyse: SE-30, 150°) wurden 118 mg **6** (15% bez. umgesetztem Reaktand) isoliert. Im Nachlauf fielen 200 mg eines komplexen Gemisches unbekannter Zersetzungsprodukte an. b) ¹H-NMR.-spektroskopische Kontrolle der Photolyse. 120 mg (0,54 mmol) **4** wurden in 0,5 ml CD₃CN in der Versuchsanordnung III bestrahlt. Es trat stetige Zunahme von **5** auf, während **6** erst bei einem Reaktandumsatz von ca. 40% (nach 12 Std.) nachgewiesen werden konnte. Nach 60proz. Umsatz bestand das Photolysegemisch aus 50% **5** und 6% **6**.

6-Methyl-6-(3'-methyl-3'-isopropenyl-cycloprop-1'-en-1'-yl)-heptan-2-on (**6**). Sdp. 60-65°/0,09 Torr. - UV. (0,4209 mg in 10 ml): Endabsorption bis 310 nm, 255 (470). - IR.: 3090w, 2970s, 2945s, 2930w, 2910m, 2870m, 1760w, 1720s, 1625w, 1470w, 1450m, 1410w, 1385w, 1370m, 1360m, 1170w, 1160w, 1120w, 960w, 875m, 720w. - ¹H-NMR.: 1,12 (2 s, überlagert, 3 H-C(7) und H₃C-C(6)); 1,30 (s, H₃C-C(3')); 1,47 (m, w_{1/2}=3, H₃C der Isopropenylgruppe); 0,9-1,9 (m, 2 H-C(4) und -C(5)); 2,04 (s, 3 H-C(1)); 2,32 (triplettartiges m, 2 H-C(3)); 4,67 und 4,75 (2 m, w_{1/2}=4,5, Methylidenwasserstoffatome); 6,74 (s, H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 22,2 und 24,8 (2 qa, CH₃ der Isopropenylgruppe, CH₃-C(3')); 26,3 und 26,8 (2 qa, C(7) und CH₃-C(6)); 29,8 (qa, C(1)); 19,2 (t, C(4)); 41,2 (t, C(5)); 44,3 (t, C(3)); 108,7 (t, terminales C-Atom der Methylidengruppe); 106,8 (d, C(2')); 28,3 (s, C(3')); 36,0 (s, C(6)); 136,9 (s, C(1')); 153,1 (s, zentrales C-Atom der Isopropenylgruppe); 208,8 (s, C(2)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₅H₂₄O, 10), 205 (3), 187 (1), 177 (3), 162 (2), 147 (13), 136 (17), 135 (100), 121 (16), 120 (12), 119 (29), 109 (11), 107 (13), 105 (17), 93 (11), 91 (18), 79 (10), 77 (10), 69 (14), 55 (7), 53 (5), 43 (36), 41 (18).

C₁₅H₂₄O (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,52 H 10,98%

3.1.2. *Bestrahlungen in Aceton mit Licht von $\lambda > 280$ nm*. a) Eine Lösung von 1,96 g (8,90 mmol) **4** in 200 ml Aceton wurde in der Versuchsanordnung I (Pyrex, Lampe B) bestrahlt (Umsatz ca. 90%). Die SC. des eingeeengten Photolysegemisches an SiO₂ in Hexan/Cyclohexan/Aceton 40:5:2 ergab **4**, **5** und **13** in Mischfraktionen (GC.-Analyse auf SE-30, 165°), hingegen wurden die isomeren Alkohole **11** und **12** in reiner Form (Produktverteilung s. *Tab. 4*) erhalten.

Tabelle 4. Produktverteilung der Photolyse von **4** in Aceton mit Licht von $\lambda > 280$ nm

	4	5	11	12	13
Produktanteile (%)	7	42	18	11	12
Produktausbeute (%)		45	19	12	13

Tabelle 5. Photolyse von 4 in Aceton-d₆ mit Licht von λ > 280 nm

Bestrah- lungsdauer (Min.)	Produktanteile (%)				Bestrah- lungsdauer (Min.)	Produktanteile (%)			
	4	5	11	12		4	5	11	12
0	100	-	-	-	135	22	57	10	6
15	87	7	-	-	150	17	60	11	7
30	76	14	1	-	180	12	63	12	7
45	65	25	2	-	210	11	63	12	9
60	54	34	6	1	240	9	63	13	9
75	47	40	7	1	270	8	64	13	10
90	40	45	7	2	300	5	61	13	11
105	33	49	8	3	330	5	61	14	12
120	26	54	10	5	360	4	59	13	13

b) ¹H-NMR.-spektroskopische Verfolgung der Photolyse. Die Lösung von 72,9 mg (0,33 mmol) 4 in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in der Versuchsanordnung IV bestrahlt (als interner Standard dienten 10,2 mg 1,2-Dimethoxyäthan). Durch Integration des Olefinbereiches konnte der Photolyseverlauf quantitativ erfasst werden (vgl. Tab. 5 und Fig.). Das Signal des H-Atoms am C(4) des Reaktanden 4 und der Produkte 5, 11 und 12 war für alle Verbindungen genügend erkenntlich. Dies traf dagegen bei der Dihydrofuranverbindung 13 nicht zu. Sie liess sich jedoch bei der GC-Analyse des Rohgemisches (SE-30, 165°) nachweisen (Anteil im Gemisch ca. 5%, bestimmt durch GC-Signalfächenintegration).

8-Isopropenyl-2,2,6,8-tetramethyl-7-oxa-bicyclo[4.3.0]non-9-en (13). Sdp. 70-75°/0,1 Torr. - UV. (0,311 mg in 10 ml): Endabsorption bis 230. - IR.: 3080w, 2990m, 2970s, 2930s, 2865m, 2840w, 1655w, 1645w, 1450m, 1385m, 1370s, 1360w, 1315w, 1290w, 1255w, 1220w, 1175m, 1130s, 1115w, 1095w, 1060w, 1030s, 995w, 950w, 940w, 900m, 895w, 890m, 875w, 860w, 830w. - ¹H-NMR.: 1,10 und 1,14 (2 s, 2 H₃C-C(2)); 1,33, 1,41 (2 s, H₃C-C(6) und H₃C-C(8)); 1,75 (m, w_{1/2} = 3, H₃C der Isopropenylgruppe); 1,10-2,0 (m, 2 H-C(3), H-C(4) und H-C(5)); 4,59-4,66 und 4,86-4,92 (2 m, Methylidenwasserstoffatome); 5,24 (s, H-C(9)). - ¹³C-NMR.: 19,8 (qa, CH₃ der Isopropenylgruppe); 25,7 (qa, CH₃-C(2)); 27,4, 28,4 und 30,6 (3 qa, CH₃-C(2), CH₃-C(8) und CH₃-C(6)); 20,5 (t, C(4)); 41,2, 41,6 (2 t, C(3), C(5)); 109,2 (t, terminales C-Atom der Methylidengruppe); 122,9 (d, C(9)); 34,4 (s, C(2)); 87,2, 88,0 (2 s, C(6), C(8)); 149,9, 151,4 (2 s, zentrales C-Atom der Isopropenylgruppe, C(1)). - MS.: 220 (M⁺, C₁₅H₂₄O, 1), 206 (17), 205 (100), 187 (7), 179 (60), 177 (12), 163 (8), 161 (7), 149 (11), 135 (26), 121 (15), 109 (21), 69 (17), 55 (10), 43 (49), 41 (22).

C₁₅H₂₄O (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,70 H 10,90%

2-[(E)-(3'-Methylbutadien-2'-yl)methyliden]-1,3,3-trimethyl-cyclohexanol (12). Sdp. 70-75°/0,1 Torr; Smp. 56-58°. - UV. (0,1839 mg in 10 ml): 232 (16700). - IR.: 3605w, 3095w, 3000m, 2960s, 2945s, 2930s, 2910m, 2870m, 2850m, 1585m, 1460m, 1440w, 1375m, 1360w, 1310w, 1165w, 1130w, 1110w, 1070w, 1030w, 920w, 895s, 860w. - ¹H-NMR.: 0,95 (br. s, HO-C(1)); 1,13 und 1,22 (2 s, 2 H₃C-C(3)); 1,40 (s, H₃C-C(1)); 1,25-2,0 (m, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 1,94 (singulettartiges m, w_{1/2} = 2,5, H₃C-C(3'')); 4,84-4,91, 4,95-5,05 und 5,10-5,16 (3 m, bei 4,98 singulettartig (2 H), 4 Methylidenwasserstoffatome); 6,36 (m, w_{1/2} = 4, H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 20,0 (qa, CH₃-C(3'')); 30,1, 30,9 und 31,5 (3 qa, CH₃-C(1), 2 CH₃-C(3)); 18,7 (t, C(5)); 41,0 und 42,4 (2 t, C(4) und C(6'')); 112,6 und 115,9 (2 t, C(4'') und C(1'')); 124,4 (d, C(2'')); 37,2 (s, C(3)); 73,7 (s, C(1)); 142,5, 148,3 und 151,4 (3 s, C(3''), C(2'') und C(2)). - MS.: 220 (C₁₅H₂₄O, 4), 205 (9), 202 (28), 187 (37), 177 (5), 175 (9), 159 (16), 150 (12), 149 (14), 147 (18), 146 (19), 145 (32), 136 (14), 135 (100), 133 (23), 132 (18), 131 (77), 121 (18), 119 (37), 109 (22), 107 (29), 105 (55), 95 (12), 93 (19), 91 (32), 81 (11), 79 (16), 77 (18), 69 (18), 55 (20), 53 (12), 43 (69), 41 (48).

C₁₅H₂₄O (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 82,05 H 10,81%

2-[(Z)-(3'-Methylbutadien-2'-yl)methyliden]-1,3,3-trimethyl-cyclohexanol (11). Sdp. 60-65°/0,08 Torr. - UV. (0,3594 mg in 20 ml): 230 (14700). - IR.: 3580m, 3090w, 2995m, 2960s, 2930s, 2870m, 2850m, 1585m, 1460m, 1440w, 1385m, 1370m, 1350w, 1315w, 1170w, 1135w, 1115w, 1060w, 1025w, 990w, 970w, 915w, 895s, 885w, 855w. - ¹H-NMR.: 1,16 und 1,22 (2 s, 2 H₃C-C(3)); 1,40 (s, H₃C-C(1));

1,25-1,8 (*m*, 2 H-C(4), 2 H-C(5) und 2 H-C(6)); 1,95 (*s*, $w_{1/2}=2,5$, H₃C-C(3'')); 2,18 (*s*, HO-C(1)); 4,84-4,95, 4,95-5,13 und 5,12-5,22 (*m*, 4 Methylidenwasserstoffatome); 5,94 (*m*, $w_{1/2}=5$, H-C(2')). - ¹³C-NMR.: 20,0 (*qa*, CH₃-C(3'')); 30,6, 31,9 und 32,5 (3 *qa*, CH₃-C(1) und 2 CH₃-C(3)); 19,2 (*t*, C(5)); 40,5 und 42,0 (2 *t*, C(4) und C(6)); 112,1 und 116,7 (2 *t*, C(4'') und C(1'')); 122,4 (*d*, C(2'')); 37,3 (*s*, C(3)); 74,3 (*s*, C(1)); 142,5, 149,4 und 153,6 (3 *s*, C(3''), C(2'') und C(2)). - MS.: 220 (C₁₅H₂₄O, 33), 205 (18), 202 (17), 189 (10), 187 (32), 177 (11), 175 (33), 159 (10), 150 (38), 149 (24), 147 (14), 145 (24), 135 (41), 133 (27), 131 (38), 121 (26), 119 (54), 109 (23), 107 (38), 105 (100), 95 (16), 93 (23), 91 (32), 81 (14), 79 (18), 77 (19), 69 (24), 67 (12), 65 (10), 55 (30), 53 (13), 43 (77), 41 (52).

C₁₅H₂₄O (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,73 H 10,98%

3.2. *Nachbestrahlung von 5 mit Licht von $\lambda=254$ nm.* Die Lösung von 54,6 mg (0,25 mmol) **5** in 0,5 ml CD₃CN wurde in der Versuchsanordnung III bestrahlt und ¹H-NMR.-spektroskopisch verfolgt (s. Tab. 6).

Tabelle 6. *Nachbestrahlung von 5 mit Licht von $\lambda=254$ nm*

Nachbestrah- lungsdauer (Std.)	Produktanteile (%)			Nachbestrah- lungsdauer (Std.)	Produktanteile (%)		
	5	4	6		5	4	6
0	100	-	-	4	74	26	-
1	93	7	-	6	68	30	~1
2	82	18	-	10	60	33	5

3.3. *Nachbestrahlungsversuche in Aceton mit $\lambda>280$ nm.* 3.3.1. *Bestrahlung von 5.* Die Lösung von 54,6 mg (0,25 mmol) **5** in 0,5 ml Aceton-d₆ wurde in der Versuchsanordnung IV bestrahlt und der Reaktionsverlauf wie in 3.1.2 b) verfolgt (s. Tab. 7).

Tabelle 7. *Nachbestrahlung von 5 in Aceton-d₆ mit Licht von $\lambda>280$ nm*

Bestrah- lungsdauer (Std.)	Produktanteile (%)				Bestrah- lungsdauer (Std.)	Produktanteile (%)			
	5	11	12	4		5	11	12	4
0	100	-	-	-	5	62	12	10	5
1/4	92	-	-	-	6	58	13	12	4
1/2	87	-	-	-	7	54	13	12	4
3/4	85	~1	-	~1	8	52	12	12	4
1	84	3	-	3	9	48	13	13	4
1 1/2	83	5	-	4	10	47	13	13	4
2	78	5	3	4	11	45	14	13	4
3	75	9	6	4	12	43	13	13	4
4	68	11	8	5	13	40	15	14	4

3.3.2. *Bestrahlung von 11.* Die Lösung von 18,2 mg (0,08 mmol) **11** in 0,3 ml Aceton-d₆ wurde in der Versuchsanordnung IV bestrahlt. Die ¹H-NMR.-spektroskopische Kontrolle zeigte nach 1 1/2 Std. das Vorliegen eines photostationären (1:1)-Gemisches der beiden Isomeren **11** und **12**.

3.3.3. *Bestrahlung von 12.* Unter den Bedingungen von 3.3.2 wurden 24,1 mg (0,11 mmol) **12** in 0,3 ml Aceton-d₆ bestrahlt. Nach 1 1/2 Std. lag ein photostationäres (1:1)-Gemisch von **11** und **12** vor.

3.3.4. *Bestrahlung von 13.* Bei der Bestrahlung von 18,0 mg (0,08 mmol) **13** in 0,3 ml Aceton-d₆ in der Versuchsanordnung IV lag **13** nach 4 Std. unverändert vor (¹H-NMR.-Analyse).

4. *Versuche zum Strukturbeleg der Photoprodukte 7, 8, 9, 10, 11 und 12.* - 4.1.1. *Hydrierung von 8.* Die Lösung von 68 mg (0,33 mmol) **8** in 2 ml Äthanol wurde mit 7 mg 10proz. Pd/CaCO₃-Katalysator

versetzt, 1 Std. unter H₂-Atmosphäre gerührt, über *Celite* filtriert und eingengt. Der Rückstand (62 mg) wurde destilliert: 60 mg **21** (86%).

4.1.2. *Hydrierung von 7*. Aus 27 mg (0,13 mmol) **7** ergaben sich unter den Bedingungen von 4.1.1 22 mg **21** (82%).

2-(3'-Methylbutyl)-2,3,3-trimethyl-cyclohexanon (**21**). Sdp. 55-60°/0,04 Torr. - UV. (27,2 mg in 5 ml): 298 (23), 307 S (20). - IR.: 2960s, 2920mS, 2875m, 1705s, 1465m, 1455mS, 1425w, 1390m, 1385w, 1375m, 1365m, 1315w, 1275w, 1170w, 1150w, 1120w, 1095w, 1075w, 1050w, 940w, 935w. - ¹H-NMR.: 0,82, 0,85 und 0,90 (3 s, H₃C-C(2), H₃C-C(3) und H₃C-C(3)); 0,86 (d, J=7, H₃C-C(3')); 1,0-2,4 (m, H-C(3'), 2 H-C(2'), 2 H-C(1'), 2 H-C(4), 2 H-C(5), 2 H-C(6)). - ¹³C-NMR.: 14,4 (qa, CH₃-C(2)); 22,6 (2 qa, C(4'), CH₃-C(3')); 24,4 und 24,6 (2 qa, 2 CH₃-C(3)); 22,4 (t, C(5)); 32,1 und 33,3 (2 t, C(1') und C(2')); 35,6 (t, C(4)); 38,4 (t, C(6)); 28,8 (d, C(3')); 40,6 (s, C(3)); 55,3 (s, C(2)); 216,2 (s, C(1)). - MS.: 210 (M⁺, C₁₄H₂₆O, 3), 195 (3), 177 (1), 167 (2), 154 (13), 153 (64), 141 (11), 140 (92), 135 (19), 126 (11), 125 (100), 111 (15), 109 (14), 107 (10), 98 (37), 97 (35), 95 (21), 93 (12), 85 (14), 84 (17), 83 (47), 81 (17), 69 (86), 67 (16), 57 (25), 56 (19), 55 (63), 43 (42), 41 (82).

C₁₄H₂₆O (210,35) Ber. C 79,93 H 12,46% Gef. C 80,06 H 12,48%

4.2. *Behandlung von 1 mit Bortrifluorid-äthylätherat*. Die Lösung von 103 mg (0,5 mmol) **1** in 18 ml Benzol wurde bei RT. rasch und unter starkem Rühren mit der Lösung von 35 mg (0,25 mmol) Bortrifluorid-äthylätherat in 5 ml Benzol versetzt, 10 Min. gerührt und mit 3 ml Wasser verdünnt. Das Reaktionsgut wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die organische Phase aufgearbeitet, wobei 101 mg (98%) Dihydrofuran **10** (GC. rein, SE-30, 150°) erhalten wurden.

4.3.1. *Oxydation von 9*. Zur Vorlage von 62 mg (0,3 mmol) **9** in 5 ml Aceton wurde bei RT. eine CrO₃/H₂SO₄/Aceton-Lösung [20] getropft, bis das Reaktionsgut konstant eine rotbraune Färbung aufwies. Nach Zugabe von 0,1 ml Isopropylalkohol wurde vom braunen Niederschlag abdekantiert und mit Äther aufgearbeitet. Als Rohprodukt fielen 53 mg (96%) **14** [4] an.

4.3.2. *Oxydation von 10*. Aus 52 mg (0,25 mmol) **10** wurde unter den Bedingungen von 4.3.1 quantitativ das Laktone **14** erhalten [4].

4.4.1. *Oxydation von 11*. Zu 4,98 mg (3,15 mmol) mit in 2 ml Benzol fein zerriebenem KMnO₄ wurden zunächst 36,1 mg (0,1 mmol) Dicyclohexyl-18-crown-6 (*Fluka*; umkristallisiert aus Acetonitril) gegeben und dann unter starkem Rühren 138 mg (0,63 mmol) Trienol **11** in 1 ml Benzol getropft. Das nicht vollständig gelöste KMnO₄ musste im Verlaufe der Reaktion mehrmals aufs neue fein zerrieben werden, bis nach 24 Std. der Reaktand völlig umgesetzt war. Dann wurde der feste Rückstand abfiltriert und mit Benzol extrahiert. Die mit 2N NaOH und ges. NaCl-Lösung gewaschene organische Phase ergab nach dem Einengen 78 mg Öl, welches zu 75% (GC.-Analyse; SE-30, 170°) aus dem Lactone **14** [4] bestand (Ausbeute 50%). Der feste Rückstand wurde in 2N NaOH aufgenommen und das Mangandioxid nach kurzem Rühren abfiltriert. Die Lösung wurde von Spuren Dicyclohexyl-18-crown-6 durch Waschen mit Äther befreit, durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure unter Eiskühlung angesäuert, mit NaCl gesättigt, 2mal mit Äther extrahiert, die organische Phase mit ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung gewaschen und eingengt. Es fielen 31 mg rohe Säure **22** (IR.) an, die direkt mit CH₂N₂ in Äther verestert wurden. Das hierbei erhaltene Rohprodukt ergab nach der Kugelrohrdestillation (50°/0,1 Torr) 15 mg (11%) **23**.

4.4.2. *Oxydation von 12*. Es wurden 110 mg (0,5 mmol) Trienol **12** mit 369 mg (2,33 mmol) KMnO₄ und 28,8 mg Dicyclohexyl-18-crown-6 in Benzol wie in 4.4.1 beschrieben umgesetzt und 48 Std. gerührt. In der organischen Phase konnte neben **12** (ca. 24 mg) kein Laktone **14** nachgewiesen werden. Der viskose Rückstand (47 mg), erhalten aus der basischen Wasserphase, ergab bei der Umsetzung mit CH₂N₂ in Äther 27 mg Ester **23** (Ausbeute 30%).

2,2-Dimethyl-6-oxo-heptansäuremethylester (**23**). Sdp. 45-50°/0,1 Torr. - UV. (7,6 mg in 5 ml): 281 (23). - IR.: 2970m, 2945s, 2930mS, 2910mS, 2870m, 1725s, 1470m, 1455m, 1445m, 1430m, 1410w, 1385w, 1360m, 1320w, 1265m, 1190s, 1160s, 1130s. - ¹H-NMR.: 1,12 (s, 2 H₃C-C(2)); 1,32-1,50 (m, 2 H-C(3), 2 H-C(4)); 2,02 (s, H₃C(7)); 2,28 (m, 2 H-C(5)); 3,59 (s, C(1)OOCCH₃). - MS.: 186 (M⁺, C₁₀H₁₈O₃, 4), 168 (2), 154 (12), 143 (7), 129 (36), 127 (18), 111 (20), 109 (43), 102 (83), 101 (14), 97 (13), 85 (23), 83 (36), 73 (43), 69 (76), 55 (27), 43 (100).

C₁₀H₁₈O₃ (186,24) Ber. C 64,49 H 9,74% Gef. C 64,61 H 9,62%

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

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 96. Mitt.: *V. Scherrer, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Heterocycles*, eingereicht zum Druck.
- [2] *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* 59, 907 (1976).
- [3] *G. L. Closs*, 'Cyclopropenes', in 'Advances in Alicyclic Chemistry', Vol. 1, Academic Press, N.Y. 1966, S. 70–76.
- [4] *M. Mousseron-Canet, J.-C. Mani & J.-P. Dalle*, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 608; *T. Sakan, S. Isoe & S. Be Hyeon*, *Tetrahedron Letters* 1967, 1623; *W. C. Bailey, A. K. Bose, R. M. Ikeda, R. H. Newman, H. V. Secor & C. Varsel*, *J. org. Chemistry* 33, 2819 (1968).
- [5] *A. P. Alder, H. R. Wolf & O. Jeger*, in Vorbereitung.
- [6] *H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C. H. Eugster*, *Helv.* 61, 783 (1978).
- [7] *D. J. Sam & H. E. Simmons*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 4024 (1972).
- [8] *F. Tiemann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 31, 808 (1898).
- [9] *L. Blaha, J. Weichet & B. Kakas*, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* 30, 1214 (1965).
- [10] *N. J. Turro*, 'Energy Transfer and Organic Photochemistry', in 'Technique of Organic Chemistry', Vol. 14, Herausgeber P. A. Leermakers & A. Weissberger, Interscience Publishers, N.Y. 1969, S. 157–161.
- [11] *G. W. Griffin*, *Angew. Chem.* 83, 604 (1971).
- [12] *J. Ehrenfreund, Y. Gaoni & O. Jeger*, *Helv.* 57, 2704 (1974).
- [13] *W. Eberbach & J. C. Carré*, *Tetrahedron Letters* 1976, 3299.
- [14] *W. Eberbach & U. Trostmann*, *Tetrahedron Letters* 1977, 3569.
- [15] Siehe [3], S. 62–65.
- [16] *H. D. Hartzler*, 'Unsaturated Carbenes', in 'Carbenes', Vol. 2, Herausgeber R. A. Moss & M. Jones, John Wiley, N.Y. 1975, S. 57–66.
- [17] *W. M. Jones & U. H. Brinker*, 'Some Pericyclic Reactions of Carbenes', in 'Pericyclic Reactions', Vol. 1, Herausgeber A. P. Marchand & R. E. Lehr, Academic Press, N.Y. 1977, S. 123ff.
- [18] *D. R. Paulson, G. Korngold & G. Jones*, *Tetrahedron Letters* 1972, 1723; *D. R. Paulson, F. Y. N. Tang & R. B. Sloan*, *J. org. Chemistry* 38, 3967 (1973).
- [19] *Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd ed., Herausgeber R. C. Weast, Chemical Rubber Co., Cleveland 1973; *J. A. Riddick & W. B. Bunger*, 'Organic Solvents', in 'Techniques of Chemistry', Vol. 2, Herausgeber A. Weissberger, John Wiley, N.Y. 1970.
- [20] *R. S. Monson*, in 'Advanced Organic Synthesis', Academic Press, N.Y. 1971, S. 3.